

Bucholz, Christian Friedrich, 1770-1818

Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie

Bd.: 1

Erfurt (1799)

Chem. 48-1/3

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072100-9

VD18 8030138X-001

Beyträge
zur
Erweiterung und Berichtigung
der
C h e m i e,

durch
Christian Friedr. Bucholz,
Apotheker zu Erfurt.

Erstes Heft.



Erfurt,
bey Beyer und Maring, 1799.

Nachricht:

Von diesen Beyträgen erscheint die Fortsetzung in zwanglosen Heften; da chemische Erfahrungen viel Zeit und Kostenaufwand erfordern, und der Herr Verfasser sich bloß auf die Mittheilung der Resultate seiner eigenen praktischen Arbeiten beschränkt: so dürfte wohl nur von Messe zu Messe ein Heft, wie dieser, zu erwarten seyn. Unserer Seits werden wir für korrekten und saubern Druck angelegentlich sorgen.

Beyer und Maring.

Bey Verlegern dieses sind in dieser Messe noch folgende Schriften erschienen:

Abhandlungen, mathematische, der kurfürstl. Maynzis. Akademie nützl. Wissenschaften zu Erfurt, von den Jahren 1797 u. 98. mit viel K. gr. 8. 1 rthl.

Dalberg, F. H. von, zwölf Lieder mit Begleitung des Klaviers. gr. 4. 1 rthl.

Facius, F. W. deutliche Anweisung für den Zeichenschüler. 2n Bandes 1r und 2r Heft, mit schwarzen und illum. Kupf. 4. 12 u. 20 gr.

Jugler, D. F. H. Ist es nothwendig und möglich, beyde Theile der Heilkunde, die Medicin und Chirurgie, sowohl in ihrer Erlernung als Ausübung, wieder zu vereinigen? Welches waren die Ursachen ihrer Trennung, und welches sind die Mittel ihrer Wiedervereinigung? Eine von der kurfürstl. Maynz. Akademie zu Erfurt gekrönte Preisschrift. gr. 8.

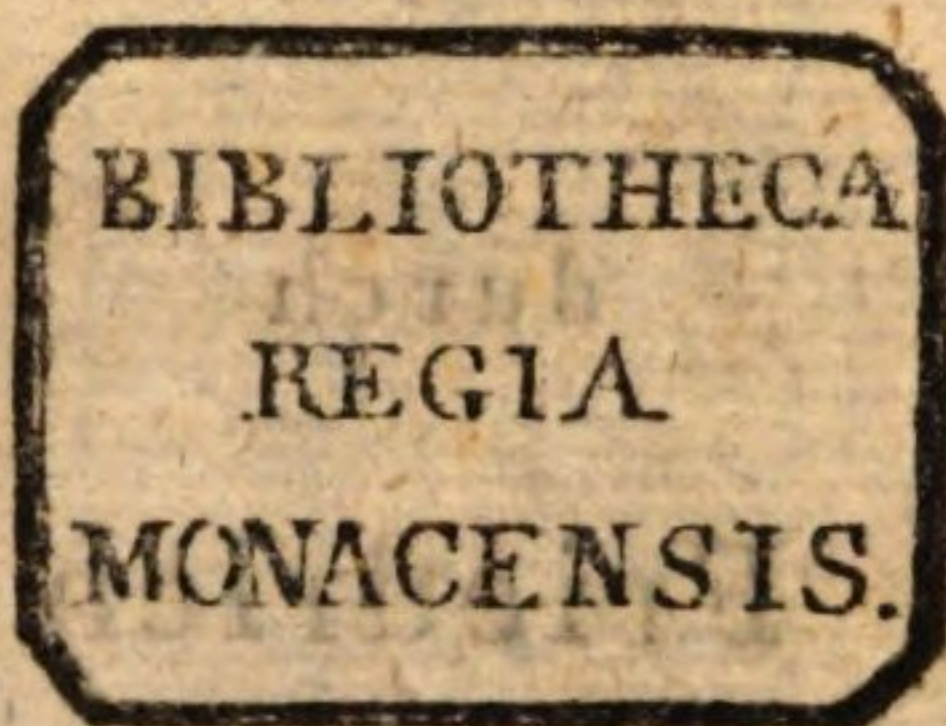
Neapel und die Lazzaroni, ein charakteristisches Gemälde für Liebhaber der Zeitgeschichte, mit einem grossen Carikaturkupfer, welches die Bewaffnung der Lazzaronis vorstellt. 8. 16 gr.

Beyträge
zur
Erweiterung und Berichtigung
der
C h e m i e,

durch
Christian Friedrich Buchholz,
Apotheker zu Erfurt.

Erstes Heft.

Erfurt,
bey Beyer und Maring, 1799.



BIBLIOTHECA

REGIA

MONACENSIS.

Seinem
werthgeschätzten Freunde
H e r r n
H ä b e r l e,
der chemischen Wissenschaften Verehrer,
aus Erfurt gebürtig, zur Zeit in Erlangen,
widmet
zum Zeichen seiner aufrichtigsten Freundschaft
und Verehrung,
dieses Werkchen
der Verfasser.

Seinem

werthgeschätzten Freunde

Herrn

Häbeler

der chemischen Willenshallen Vorkenntnis

aus Erlaubnis, zu sein in Erlangen

Widmet

zum Zeichen seiner aufrichtigen Freundschaft

und Verehrung

diverses Werkchen

der Verfasser

V o r r e d e.

Wem ist es wohl unbekannt, welche riesenmäßige Fortschritte die praktische und theoretische Chemie, besonders in den leztern 2 Jahrzehnten gemacht hat; wie sehr sich vorzüglich ihr Umfang, durch die herrlichen Entdeckungen und Berichtigungen der fürtreflichen Scheidekünstler, eines Scheele, Bergmann, Westrumb, Wiegleb, Göttling, van Mons, Kastelleyn, von Crell, Hildebrand, Hermbstädt, Klapproth, Vauquelin, Fourcroy, Scheerer, Bergrath Bucholz, Trommsdorf, Lavoisier, Kirwan, Pristley, Lowiz, Pelletier, Remler, Gmelin, Richter, Gren und viele andere mehr, erweitert hat. So gewiss es nun ist, daß die Chemie eine ganz andre Gestalt erhalten hat, als sie vor 20

Jahren hatte; theils, indem man ihre Grenzen in praktischer Hinsicht so ausserordentlich erweitert sieht; theils, da sie durch die ewig denkwürdigen Veränderungen im theoretischen Theile durch die grossen Bemühungen des genievollen aber unglücklichen Lavoisier, auch eine so glückliche und schöne systematische Form erhalten hat: eben so gewiss ist es auch — obschon es eine traurige Gewissheit ist — dass sie ihrem Inhalte nach, noch sehr mangelhaft und vernachlässiget ist. — Welcher Scheidekünstler weiss nicht, wie gross die Anzahl der mangelhaften, unbestimmten und unlautern Erfahrungen ist, die man in den chemischen Handbüchern fast auf jeder Seite findet. Diese Vorwürfe der Mangelhaftigkeit treffen nicht blos die quantitativen, sondern auch die qualitativen Bestimmungen und Angaben der chemischen Erfahrungen; wie viele einander so widersprechende und abweichende Bestimmungen von Verhältnissen der Bestandtheile chemischer Produkte, findet man nicht besonders aufgezeichnet; und wie viele eben so beschaffene Beschreibungen chemischer Operationen und äussere Beschaffenheiten
chemi-

7

chemischer Stoffe, sind nicht vorhanden, so, daß es für einen einzelnen Menschen, eine herkulische Arbeit wäre, die Sondernung des Wahren vom Falschen, des Bestimmten vom Unbestimmten zu bewerkstelligen. Aber woher denn diese so große Mangelhaftigkeit unsrer chemischen Handbücher? In der Auflösung dieser Frage wird wohl die Vorschrift liegen, wie wir es anzufangen haben, diese Mangelhaftigkeit zu beseitigen. Der erste Grund liegt unstreitig darinn, daß man die Erfahrungen der ältern Chemicker, größtentheils ungeprüft noch immer in die chemischen Handbücher aufnimmt. — Der zweyte Grund ist wohl ohne Zweifel darinn zu suchen: daß viele, blos von Entdeckungsfucht angetrieben, ihre Entdeckungen bekannt machten, ohne den gefundenen Stoff oder Produkt mit andern Stoffen, nach ihrem Verhalten zu prüfen, oder wegen der Eile, womit demselben andere in ihren weitem Versuchen zuvor zu kommen suchten, es zu können; durch ein solches Verfahren mußte nothwendigerweise eine solche Unrichtigkeit und Mangelhaftigkeit einrissen. — Ein dritter Grund ist gewiß darinn zu suchen,

fuchen, daß manche der neuen Scheidekünstler zwar einen Gegenstand, möglichst vollständig, nach allen Categorien zu bearbeiten und zu bestimmen suchten; allein ohne die nöthigen Vorkenntnisse und richtigen Prinzipien zu haben, die zu einer genauen Bearbeitung des untersuchten Stofs gehören, mußten die Resultate ihrer Arbeiten unrichtig ausfallen.

Also um es dahin zu bringen, daß die Chemie ihrem Inhalte nach eben so zur Vollkommenheit eile, als sie es ihrem Umfange nach thut, so müßte man also verfahren: — Man nehme bey Bearbeitung neuer chemischer Handbücher nur das auf, was unwandelbare Wahrheit ist; man prüfe deswegen die zweifelhaften ältern Erfahrungen; und die etwa neu anzustellenden verfolge man nach allen Kräften, mit den gehörigen Kenntnissen dazu ausgerüstet.

Daß dieses nicht die Arbeit eines einzigen ist, fließt schon von selbst aus der Natur der Sache: das kann nur durch viele vereinigte Kräfte geschehen. Hierzu gehören Männer, die Liebe zur Wissenschaft,
 Kennt-

Kenntnisse, Erfahrung und Geduld haben. Jeder dieser Männer wähle sich sein Fach selbst, das er zu bearbeiten willens ist, und bearbeite denn den Gegenstand, den er sich vorgiebt — wo möglich — nach seinem ganzen Umfange. — Zu mehrerer Versicherung der zweckmäßigen Bearbeitung des Gegenstandes, würde es gut seyn, wenn die auf solche Art vereinigten Scheidekünstler, einander ihr Gutachten abfragten, wie der gewählte Gegenstand wohl am besten und zweckmäßigsten zu behandeln wäre; dadurch würde die größtmöglichste Uebereinstimmung und Bestimmtheit in das Verfahren gebracht. — Noch sicherer würde unstreitig eine Untersuchung ausfallen, wenn ein Gegenstand von 2 Scheidekünstlern abgesondert zugleich bearbeitet würde. — Verfährt man so: dann werden wir der Regel nach, gewiß mehr reine Erfahrung haben, als mangelhafte; da wir im Gegentheil jezt der Regel nach mehr mangelhafte und unbestimmte haben, als wahre und bestimmte, die nur als Ausnahmen da sind, und wir werden nicht mehr, wie jezt, befürchten müssen, von denselben in der Noth im Stiche gelassen zu werden. —
Diesen

Diesen Zweck, der Berichtigung und Ergänzung des Inhalts der Chemie vor Augen habend, setzte ich mir vor, das Verhalten des so merkwürdigen Stoffs, der reinen Schwererde, zu denen einfachern und zusammengesetzten, salzigten, erdigten und metallischen Stoffen, nach allen Categorien zu prüfen und so die Bearbeitung dieses Gegenstandes zu erschöpfen. — Schon habe ich eine ansehnliche Menge dahin gehende Versuche gemacht, solche sind aber nicht der Inhalt dieses Schriftchens, sondern hier theile ich nur diejenigen Erfahrungen mit, die ich bey Gelegenheit der Bereitung der Materialien und der chemischen Verbindungen, die ich zu jenem Zwecke bedarf, machte. —

Ich habe — wie man aus dem Inhalte erkennen wird, manche berichtigende und zum Theil neue Erfahrung aufzufinden, Glück und Gelegenheit gehabt. — So fand ich eine Methode, den Kobold rein darzustellen, und entdeckte einen salzsauren Kobold, Sublimat, der als Prinzip oder Regel bey jeder Kobold-Reinigung dienen kann. So glückte es mir ferner, die Be-
reitung

reitung des Braunsteinvitriols bestimmt angeben zu können; bey welcher Gelegenheit ich das 3fache Salz, aus Braunstein, Eisen und Schwefelsäure entdeckte. Ich fand ferner den Grund der Unrichtigkeiten, die bey Bestimmung der Mengen der Kohlenstoffäure, so leicht vorkommen, und falsche Resultate geben; dadurch bekam ich ein Mittel in die Hände, die Bestandtheile des natürlichen Witherits und Strontians richtiger angeben zu können.

Durch die reine krystallisirte Schwererde, deren wahren Gehalt an reiner Erde ich kenne, besaß ich ein Mittel, die Angabe der Bestandtheile des künstlichen Schwerpaths berichtigen zu können, was in praktischer Hinsicht, zur Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure in manchen Körpern, zu wissen, doch so nothwendig ist. Die Anwendbarkeit der Methode, den Schwerpath auf dem nassen Wege mit Vortheil zu zerlegen, glaube ich durch meine Versuche, über diesen Gegenstand, auch bestätigt zu haben. – Auch schmeichle ich mir, durch die richtigere Kenntniß
des

des künstlicheren Schwerpaths im Stand gesetzt, die Bestandtheile der salzsauren Schwererde richtig bestimmt zu haben.

Ob meine Versuche über das Verhalten der Schwefelsäure zu dem Spießsglanze, Wismuth und Arsenik, mehr Licht verbreiten werden, als über diesen Gegenständen schon ist, mag das chemische Publikum beurtheilen.

Ich war ferner so glücklich, die sonderbare Eigenschaft, des Uranvitriol und Uransalpeter, das Curcumäpapier oder Dekokt, wie die Laugenfalzen zu verändern und zu färben, zu finden und manches Andre noch zu bemerken. Ich halte dafür, daß das von mir angegebene Verfahren, die Phosphorsäure zu bereiten, praktisch und anführungswerth sey. — Bey Gelegenheit der Bestimmung dieses Verfahrens, lernte ich auch das Verhalten der Phosphorsäure zum reinen metallischen Silber, näher kennen. Wer da weiß, daß die reine Tonerde, bey genauen chemischen Versuchen unentbehrlich ist, der wird meine gegebene Bereitungsart zur

Ver-

Verfertigung derselben nicht ganz unrichtig finden und sie prüfen. —

Endlich hoffe ich, daß man meine Bemerkungen, die ich bey Bearbeitung der blaufauren Salze, und des Kupferammoniaks zu machen, Gelegenheit hatte, auch einer Aufmerksamkeit würdigen wird; besonders in der Hinsicht, als sie manche Aufklärung über die Mischung und Entmischung der zugegen gewesenen Stoffe geben könnten. —

Diese Erfahrungen und Berichtigungen lege ich nun hiermit dem chemischen Publikum zur Beurtheilung vor; dieses wird finden, in wiefern sie der Wahrheit gemäß verdienen, als praktische Erfahrungen aufgenommen zu werden; doch kann ich nicht umhin, hier noch zu erinnern: *homines sumus, nil humani ergo abs nobis puto.*

Noch bleibt mir eine große Menge reine Materialien und Verbindungen — die ich zu meinen Versuchen mit der Schwererde nöthig habe — zu machen übrig; so
daß

daß ich hoffen darf, mehrere neue chemische Erfahrungen machen und ältere unrichtige berichtigen zu können. Findet man vorliegendes Heft beyfallswürdig, so werde ich nicht ermangeln, auch die schon gemachten und noch zu machenden chemischen Erfahrungen und Bemerkungen in einem 2ten Hefte mitzutheilen.

Erfurt,
den 20. Nov. 1798.

der Verfasser.

Verzeichniss

der in diesem Heft befindl. Abhandlungen:

I.

Ueber die Eigenschaften eines chemisch reinen Koboldkalks und die vortheilhafteste Methode, sich solchen zu verfertigen, S. 1

II. Bemerkungen und Erfahrungen über die Verbindung des Braunsteins mit der Schwefelsäure, 22

III. Ueber ein dreyfaches Salz, aus Eisen, Braunstein und Schwefelsäure, 29

IV. Ueber die zeitherige fehlerhafte Methode, die Verhältnisse der Kohlenstoffsäure in den kohlenstoffsauren Verbindungen zu bestimmen, und über die Schwierigkeiten, die eine genaue Angabe derselben sehr verhindern, wenn nicht ganz unmöglich machen; nebst Bestimmung der Bestandtheile, des natürlichen Witherits und Strontianits, nach einer verbesserten Methode, 33

V. Bestimmung des richtigern Verhältnisses der Bestandtheile des künstlichen Schwerspaths 50

VI. Beobachtungen über die Anwendbarkeit der Methode; den Schwerspath auf dem nas- sen Wege zu zerlegen, 52

VII.

-
- VII. Bestimmung des Verhältnisses der Bestandtheile der Baryta muriatosa crystallisata, S. 56
- VIII. Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Spiesglanzmetalle, 57
- IX. Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wismuthmetalle, 59
- X. Ueber die Verbindung des weissen Arseniks mit der Schwefelsäure, 61
- XI. Beyträge zur Kenntniss des Uraniums und dessen Erze, 62
- XII. Ueber das vortheilhafteste Verfahren, reine Phosphorsäure zu erhalten, 69
- XIII. Ueber Phosphorsäure und reines Silber, 72
- XIV. Ueber das kürzeste Verfahren, chemisch reine Tonerde darzustellen, nebst Bemerkungen, über einige Eigenschaften derselben, 74
- XV. Bemerkungen, gemacht bey Gelegenheit einiger Versuche, über die Reinigung der blausauren Salze von Eisen, 81
- XVI. Bemerkungen, gemacht bey Gelegenheit der Verbindung des kohlenstoffsauren Ammoniaks mit dem metallischen Kupfer, und über ein dabey gefundenes räthselhaftes Produkt, 92
-



I.

Ueber die Eigenschaften eines chemisch reinen Koboldkalks und die vortheilhafteste Methode sich solchen zu verfertigen.

Die erste Bedingung, um überhaupt sicher und gewis schliessen zu können, ob ein Gegenstand zu einer Gattung von Dingen gehöre, ist, dass die Merkmale dieser Gattung richtig und genau angegeben sind; denn diese zusammengekommen machen die Regel aus, nach welcher ich die Gegenstände unter sie ordne. Fehlen diese Merkmale, oder sind sie nicht bestimmt, wahr und allgemein genug; so ist auch entweder die Regel nicht möglich, oder sehr mangelhaft, und ich kann im erstern Fall gar nicht, im zweyten aber muss ich falsch schliessen. Aehnliche Bewandniss hat es mit chemischen Erfahrungen und da-

bey vorkommenden Unterordnen: es werden zum Beyspiel einer Gattung von Erden, Salzen und dergleichen ein oder mehrere Merkmale beygelegt, die oft nichts weniger als wahr und wesentlich sind. Schliesst man nun, zufolge der daraus abgeleiteten falschen Regel, so muss man nothwendig auch falsch unterordnen, indem man mit solchen Merkmalen begabte Dinge dahin rechnet, die nicht dahin gehören. — Lernet man die Falschheit der angeführten Merkmale, und mit diesen auch die der Regel kennen, so wird man alsdann gewiss anders schliessen und unterordnen.

Das uns hier am nächsten liegende Beyspiel eines solchen falschen Fürwahrhaltens und Unterordnens ist der Kobold. Man hatte bis jetzt noch keinen reinen Kobold; man stellte Versuche damit an, die dabey vorkommenden Erscheinungen setzte man als Merkmale fest, die der Kobold besitze. Da nun ein jeder daraus die falsche Regel ol gern musste, dass alle diese aufgestellten Merkmale letzterm nothwendig zukämen; so konnte es nicht anders seyn, als dass man Dinge, die besagte Merkmale hatten, für reinen Kobold, oder dergleichen enthaltend, hielt.

Diesem falschen Dafürhalten und Voraussetzen ist es mit beyzumessen, dass man seine Bemühungen, reinen Kobold darzustellen, immer vereitelt sahe und noch sieht: ohngeachtet viele Männer so mancherley verschiedene Wege und Versuche deswegen einschlugen und veranstalteten. Hätte man
nur

nur irgend auf eine noch so kostspielige oder mühsame Weise etwas reinen Kobold sich verschaffet oder verschaffen können, und daran die vorzüglichsten wahren Eigenschaften erkannt, so wären höchstwahrscheinlich die sich damit beschäftigenden Chemiker längst auf eine oder die andere Art zu einer vortheilhaften und vollendeten Reinigung gekommen als es bis jetzt geschehen.

Wer kennt nicht die mannichfaltigen Vorschläge so vieler Chemisten, den Kobold überhaupt von fremden Stoffen zu reinigen, und mit diesen die Umständlichkeit, Kostspieligkeit und Unzulänglichkeit aller bis jetzt vorhandenen Methoden; wenn er je selbst praktisch Hand anlegte und nicht gleich mit dem erhaltenen Produkte — es mochte ausfallen wie es wolle — zufrieden war. — Vorzüglich viel zu schaffen machte dem Chemiker die Abscheidung des Eisens vom Kobold: da diese Metalle zu den mehresten Säuren fast gleiche Verwandtschaft zu haben scheinen, und eben diese Verwandtschaft es ist, die die Absonderung dieser beyden Metalle von einander so schwierig macht. — Andere Substanzen, als Metalle und Erden, sind, kennt man nur erst die Eigenschaften derselben, bey weitem leichter abzusondern als ersteres, um so mehr, da Bergmann, Rinnmann, Richter, Klapproth, Gerhardt und Gren, viele anwendbare Vorschläge deshalb gethan haben.

Da der Gegenstand dieser Abhandlung die Reinigung des Kobolds vom Eisen, als welche am schwierigsten ist, so will ich erst mit Kurzem die hauptsächlichsten in dieser Absicht vorgeschlagenen Methoden anführen, und dann meine sichere Verfahrens-Art, diese Reinigung zu veranstalten, folgen lassen.

Rinnmann sagt: wenn man eisenhaltigen Kobold in Salpetersäure oder Königswasser auflöst, und in diese Auflösung Spiesgglanzkönig bringt, so wird dieser, ohne einen Niederschlag zu verursachen, aufgelöst. Gießt man aber Wasser zu, so wird er sowohl wie der Kobold ausgeschieden, und nur das Eisen bleibt aufgelöst. Behandelt man diesen Niederschlag mit Ammoniac oder destillirten Weinessig, so löst sich der Kobold auf, und der Spiesgglanzkalk, der im letztgenannten Auflösungsmittel sich nur wenig auflöst, bleibt zurück.

Die Vorzüge und Nachtheile dieser von Rinnmann vorgeschlagenen Methode, sind sehr leicht einzusehen. Allerdings läßt sich, wenn man sonst vorsichtig dabey zu Werke geht, etwas reiner Kobold abscheiden; allein der Vortheil, der dadurch bewirkt wird, steht bey weitem in keinem Verhältnisse mit den Nachtheilen, die diese Arbeit, besonders in ökonomischer Hinsicht, hat. Bedenkt man erstlich, daß der Spiesgglanz nicht sämlich durch Wasser abgeschieden wird, und daß dieser nur eine kleine Portion Kobold mit ab-

absondert, folglich fehr viel noch mit dem Eifen in der Auflöfung bleibt, welcher, wenn er noch gänzlich abgefondert werden follte, eine eben fo oft wiederholte Behandlung mit Spießsglanz erfordern würde, als fich noch Kobold darin enthalten zeigte. Hätte man denn endlich auf diefe Weife den Kobold abgefondert, fo hat nun die Abfonderung vom Spießsglanze wieder ihre Schwierigkeiten; denn wendet man Effig zur Extrahirung an, fo ift man, da der Spießsglanz noch nicht völlig verkalkt, folglich noch auflöslich in Säuren ift, nicht gefichert, dafs, wenn man allen Kobold extrahiren will, die Auflöfung nicht etwas Spießsglanz enthalte. Will man den Koboldkalk durch Ammoniac vom Spießsglanz abfondern, fo kömmt das Nachtheilige ins Spiel, dafs die Auflöfung fehr langfam vor fich geht und fehr koftbar, und dennoch etwas — wenn fchon eine unbedeutende Portion — Spießsglanzkalk aufgelöset wird. — Uebrigens bleibt es der Wahrheit gemäfs, dafs, wäre kein anderer kürzerer und vortheilhafterer Weg zu finden, man folchen mit einigen Berichtigungen benutzen könnte, reinen Kobold zu erhalten.

Gerhardts Vorfchläge, den Kobold von Eifen zu reinigen, gehen dahin, das eisenhaltige Kobold-erz in Salpeterfäure aufzulöfen, und das Eifen durch fortgefetztes Sieden anzufäuren. Dann die Auflöfung durch einkalifches Salz zu zerlegen, wodurch das Eifen zuerft gelb, und nachher der Kobold violet niedergeschlagen würde. Zeige fich

der violette Niederschlag, so soll man die Auflösung absondern, und nun erhalte man durch Natrum den Kobold unvermischt. — Diese Vorschläge Gerhardts enthalten viel praktisches, und wie mir Versuche lehrten, anwendbares. — Aus der angegebenen Farbe des Niederschlages zu urtheilen hat Gerhardt halbkohlenstoffsaures und halb luftleeres Kali zum Niederschlagen angewendet; denn reine Alkalien schlagen vollkommen reinen Kobold feurig hellblau nieder, und vollkommen kohlenstoffsaures Kali mit pfirsichblüth Farbe; mit dem gemischten Fällungsmittel entsteht denn freilich ein violetter Niederschlag. Kennt man die Eigenschaften eines reinen Kobolds nicht, so läßt sich auch auf diese Weise der Kobold nicht ganz von Eisen durch Niederschlagung trennen; denn es gehört viel Behutsamkeit dazu, um durch hier angegebenes Niederschlagen nur größtentheils beyde Metalle von einander abzufondern. Es entsteht schon weit eher ein violetter oder blauer Niederschlag — je nachdem die Alkalien beschaffen sind —, als sich alles Eisen abgeschieden hat. Nur dadurch, daß ich die Auflösung von Zeit zu Zeit auf reinen Kobold prüfe, kann der wahre Zeitpunkt angegeben werden, wenn dieselbe weiter auf reinen Kobold behandelt werden kann.

Richter reinigt den Kobold vom Eisen dadurch, daß er ihn in Salpetersäure auflöst, durch Natrum niederschlägt, und den Niederschlag wieder in Weinessig auflöst. Enthält die essigsaure
Auf-

Auflösung noch Eisen, so zerlegt er sie wieder durch Natrum, und löst den Niederschlag wieder in Essigsäure auf, und damit verfährt er so oft, bis dieser vollkommen von Eisen gereinigt ist. Das Vortheilhafte und Nichtvortheilhafte dieser Methode, sieht leicht jeder ein, der da weiß, wie oft das Auflösen und Niederschlagen bewerkstelliget werden muß, wenn nach und nach das Eisen, das in solchem niedergeschlagenen Zustande nicht sehr schwerauflöslich in Essigsäure, abgefondert werden soll. Gesezt es lasse sich die Reinigung von Eisen dadurch auch leichter bewerkstelligen, wo ist denn die Ueberzeugung, daß dieses zeither wirklich geschehen, da noch kein Lehrbuch die Eigenschaften eines wahrhaft reinen Kobold angegeben, und man dennoch den Kobold alsdann für rein hielt, wenn er nur jene angegebene Kennzeichen und Eigenschaften hatte. — Freilich erforderte der also bereitete Kobold weniger Arbeit, als wenn man die wahren Kennzeichen eines reinen Kobolds zur Richtschnur seines Bemühens hätte nehmen müssen.

Das Verfahren Klapproths und ein Neuere von Richter, das Eisen durch behutsames Hinzumischen der Alkalien zu trennen, ist mit Gerhardts Vorschlägen größtentheils übereinstimmend, und demnach hierbey das oben Gesagte und Bemerkte auch für gültig zu halten.

Endlich schlägt Gren in seinem Grundrisse der Chemie im 2ten Theil §. 1611. 1797. vor, das

Eisen durch Auflösung des eisenhaltigen Kobolds in Salzsäure, und Verflüchtigung des salzsauren Eisens im Glühfeuer, vom Kobolde zu trennen.

Nachdem ich nach dem Vorschlag mehrerer das Eisen durch wiederholte Sublimation mit Salmiac vergeblich zu trennen bemüht gewesen war, und ich diese Methode auch nicht praktisch gefunden hatte: da erstlich der Koboldkalk einen grossen Theil Salmiac zerlegt; zweitens zugleich mit dem Eisen etwas Kobold aufgerissen wird; drittens das Eisen nur sehr schwer und unvollkommen dadurch sublimirt wird; indem der Kobold es zu stark anzieht: noch mehrere Methoden das Eisen abzufondern ich für unzulänglich gefunden, und die obenangeführten nicht bestimmt genug angegeben hielt; so wollte ich nun auch diesen letzten Vorschlag Grens prüfen, um so lieber, da ich es schon vorher zu thun willens war, und die Eigenschaft, daß der salzsaure Kobold schlechterdings im Feuer, nach Angabe mehrerer Handbücher, zerlegt würde, diese Operation sehr begünstigen mußte, da das salzsaure Eisen bekanntlich leicht sublimirt.

Ich nahm 31 trocknen, schon zum Theil von fremden Stoffen und einer grossen Portion Eisen gereinigten salzsauren Kobold, und setzte ihn in einem Gläschen, das in einen Schmelztiegel vergraben wurde, der Glühhitze aus. Es sublimirte sich salzsaures Eisen, wovon der grösste Theil in die Luft gieng. Als dieses Dampfen
gröfs-

größtentheils nachgelassen hatte, so nahm ich das Gläschen aus dem Feuer und fand es folgendermaßen: die untere Lage am Boden des Gefäßes war schwarzer Koboldkalk, der obere Theil war in eine strahligte, glimmerartige, glänzende, grünlichte Masse verändert, auf welcher leichte Blumen von derselben Gestalt, so wie auch einige über der Fläche der Masse am Gläschen sublimirt saßen, welche salzsaurer Kobold waren. Diese Erscheinung war mir sehr auffallend, weil sie geradezu im Widerspruch mit der Meinung stand, daß der salzsaure Kobold völlig im Feuer zerlegt werde, und die diesemnach einer großen Einschränkung bedarf. Diese Erscheinung schuf in mir die Idee, zu versuchen, ob nicht auf diese Art der salzsaure Kobold unter schicklicher Behandlung, größtentheils sublimirt und dadurch reiner Kobold hergestellt werden könnte.

Ich nahm zu diesem Versuch 3r vom oben bemerkten salzsauren Kobold und schüttete ihn in ein schickliches Kölbchen, welches aus drey übereinander stehenden Kugeln gebildet war, so daß dieses schwer zu sublimirende Salz sich in der zweyten Kugel leicht sammeln konnte, während dem das weit flüchtigere salzsaure Eisen den obern Theil einnahm. Ich setzte dieses Kölbchen in einem Schmelztiegel mit Sande, nach gehöriger Erwärmung der Gefäße, einem sehr schnell steigenden Feuers-Grade aus, und in diesem Feuers-Grade erhielt ich es eine viertel Stunde nach dem Durchglühen, bis die Dämpfe von salzsaurem Ei-

fen eine Zeit nachgelassen hatten. In dem erkalteten und zer Schlagenen Gefäße fand ich die zweyte Kugel mit einer ziemlichen Menge sehr lockern und glänzenden Sublimat, von salzsaurem Kobold angefüllt. Den obern Theil des Gefäßes nahm das salzsaure Eisen ein. Unten am Boden war schwarzer Koboldkalk, über welchem wieder jene oben bemerkte glänzende strahlige Masse, und auf dieser sublimirter salzsaurer Kobold saß. — Da ich durch schickliche Prüfung fand, daß die Rückstände von den Sublimationen noch Eisen enthielten, so löste ich sie wieder in Salzsäure auf und sublimirte sie nochmals, ohne jedoch dadurch, nach zwey bis dreymaliger wiederholter Operation — wobey sich jedesmal salzsaures Eisen sublimirte, und die nämlichen Erscheinungen wie vorhin, äußerten — zum Zwecke, eisenfreyen Kobold zu erhalten, kommen zu können. — Da der Kobold, woraus die Salzsäure durch die Hitze abgeschieden, dem metallischen Zustande sehr nahe ist, und sehr schwerauflöslich in Salzsäure wird; so ist dieses schon eine Unbequemlichkeit mehr, die sich dieser Reinigungsmethode entgegensetzt, wenn auch wirklich durch dergleichen häufig wiederholte Operationen die Reinigung von Eisen auf diesem Wege zu bewirken möglich wäre.

Um wo möglich die Bedingungen zu erforschen, unter welchen diese Reinigungsmethode durch Sublimation des salzsauren Kobolds, wenn solche wirklich pracktisch und möglich wäre —

am

am sichersten und bequemsten anzustellen sey, und wie weit sich das Sublimiren eigentlich treiben lasse; so stellte ich nach diesen noch verschiedene Versuche an, die mir folgende Resultate lieferten.

Je weniger der Zutritt der Luft bey der Sublimation des salzsauren Kobolds ist, (ganz kann man denselben wegen der sich entwickelnden Dämpfe nicht vermeiden) und jemehr diese bey etwas starker Rothglühhitze gleichförmig erhalten werden kann; desto mehr sublimirt sich salzsaurer Kobold, besonders wenn dieser den Boden des Destillirgefäßes nicht zu dick bedeckt; und desto weniger wird zerlegt.

Ist die Hitze stärker: nähert sie sich dem Weißglühen, so greift die Masse leicht das Glasgefäß an, und dringt alsdann durch den Kolben und Tiegel. Ist sie schwächer und anhaltend, so wird wenig salzsaurer Kobold sublimirt, und wenn die Luft frey hinzutritt, der salzsaure Kobold nach und nach zerlegt. Die ganze Portion Kobold vermittelst der Salzsäure auf einmal zu sublimiren, scheint bis jezt unmöglich zu seyn.

Als ich durch diese Versuche erfahren hatte, daß durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Sublimiren der Kobold dennoch sehr schwierig von Eisen zu trennen sey, und daß auch durch die Sublimation nicht aller salzsaurer Kobold zu er-

erhalten wäre; so lösete ich ZIII ZIII durch mannichfaltige Operationen von fremden Stoffen und einer grossen Menge Eisen schon befreyeten kohlenstoff-sauren Koboldkalk in ZV ZVI Salzsäure (nach Gren salziger Säure) auf. Die filtrirte Auflösung lieferte zur Trockne abgeraucht ZIII ZVI einer röthlichgrauen Masse. Diese Masse schüttete ich in einen Schmelztiegel, erhitzte denselben nach und nach und hielt mit der Rothglühehitze so lange an, während dem ich die Masse von Zeit zu Zeit umrührte, als sich noch Dämpfe entwickelten, und bis aller salzsaurer Kobold zerlegt war. Anfänglich gieng salzsaures Eisen fort, nach diesem sublimirte sich etwas reiner salzsaurer Kobold in dem Boden eines sehr hoch darüber stehenden Schmelztiegel, welcher wahrscheinlich durch die sich zugleich entwickelnde Salzsäure die Eigenschaft, so hoch zu steigen, mochte erhalten haben. Die zurückgebliebene pulverartige schwarze Masse, wurde durch anhaltendes Kochen wieder in Salzsäure aufgelöst und eben so sublimiret. Als ich den Rückstand der zweyten Operation prüfete, so erfuhr ich mit Kummer, daß auch diese Methode bey ofnem Feuer zu sublimiren, nicht anwendbar sey das Eisen abzufondern; und ich halte dafür, daß auch selbst bey einer weit geringern Menge Eisen, als welches der Kobold gemeiniglich enthält, solches diese Operation nicht wird bewerkstelligen können. — Der schwarze Rückstand wog ZI ZVI . Es schien ihm zum metallischen Zustande bloß das Zusammenschmelzen zu fehlen; denn er sahe schön kry-

stal-

krystallinisch und glänzend aus und seine, dem Koboldmetall eigne Schwerauflöslichkeit in Säuren scheint dieses zu bestätigen.

Obschon nun der durch diese Versuche beabsichtigte Zweck, eine Methode den Kobold von Eisen zu reinigen zu finden, verfehlt war, so lernte ich doch durch denselben die Natur des salzsauren Kobolds besser kennen, und entdeckte den salzsauren Koboldsublimat, und mit diesem eine Regel, vermittelt den reinen Kobold der darin enthalten, durch die ich nun, der Bemerkung im Anfange dieser Abhandlung gemäs bestimmen kann, wie reiner Kobold beschaffen ist, und wie diejenigen Substanzen beschaffen seyn müssen, die zu dieser Gattung gerechnet werden sollen.

Dieser sublimirte salzsaure Kobold hat folgende Eigenschaften; erhitzt sieht er, wenn er frisch sublimirt ist, bläulich aus; erkaltet ist er kaum merklich röthlich; er ist glänzend und fast so schlüpfrich anzufühlen als Glimmer, und außerordentlich locker und leicht; gleich nach der Sublimation ist er in siedendem Wasser sehr schwerauflöslich; hat er einige Zeit in der Luft gestanden, so verliert er sein glänzendes Ansehn und wird pfirschoroth, indem er eine Gewichtszunahme, die den vierten bis fünften Theil seines Gewichts beträgt, erhalten: in diesem Zustande ist er weit auflöslicher, selbst in kaltem Wasser — mit Ausnahme der darin glimmerartig herumschwimmenden, noch nicht so veränderten Theilchen; beyde Auflösungen

gen sind schön rosenroth gefärbt, und verhalten sich gegen blaufaures Kali, vollkommen kohlenstoffaueres und reines Kali völlig einerley; mit erstem entsteht gleich nach dem Zusammenmischen ein schöner apfelgrüner Niederschlag, der nach und nach an der Luft ins Graue übergeht; mit dem reinen Kali entsteht ein schöner hellblauer sehr schleimigter Niederschlag, der nach und nach ins Grüne übergeht; mit dem vollkommen kohlenstoffauren Kali entsteht ein reiner pfirsichblüthfarbener bleibender; durch Galläpfeltinktur wird anfänglich keine Veränderung hervorgebracht, bis nach einer halben Stunde, worauf die Mischung ins Violette übergeht und einen gleich gefärbten Niederschlag absetzt.

Da ich nun solchergestalt mit den vorzüglichsten Eigenschaften eines reinen Koboldes bekannt, nicht mehr im finstern herumzutappen nöthig hatte, so konnte ich nun sichrer zu Werke gehen.

Ich hatte die Erfahrung gemacht, daß alle bis jetzt vorhandenen Methoden und Vorschläge hinkten, und daß unter diesen die Gerhardt, Klapprodt, Richterische Verfahrensart nur wegen ihrer Unbestimmtheit und Ungewissheit fehlerhaft sey, und diese Mängel konnte ich nun jetzt durch kaum erwähnte Kenntnisse ergänzen, und das Ganze berichtigen. Nach diesen ist folgendes das Verfahren, das gewiß bis jetzt das am wenigsten kostspielige und das bequemste seyn wird, um reinen Kobold zu erhalten.

Da

Da der feine Zaffer eine beträchtliche Portion schon ausgeschiedenen Kobold enthält, und man diesen sehr leicht durch den Weg des Handels bekommen kann, so kann man diesen zur Bereitung des reinen Koboldkalks sehr bequem anwenden. Man verfähre damit folgendermaßen: auf ein Pfundt Zaffern gieße man $\frac{3}{4}$ konzentrirte Schwefelsäure mit vier bis fünfmal soviel Wasser verdünnt, dieses Gemische setze man einige Tage oder etwas weniger lang zur Digestion in die Sandkapelle. Wenn die Auflösung genugsam mit dem Aufzulösenden gesättiget, so gieße man sie ab, und befördere sie nach gehöriger Behandlung zum Krystallisiren: enthält sie viele freye Schwefelsäure, so suche man diese durch Abrauchen zur Trockne, und schneller scharfer Durchglühung abzusondern; diese trockne Masse löse man alsdenn auf und befördere sie wie schon gesagt zum Krystallisiren. — Die von der Ausziehung durch Schwefelsäure zurückgebliebene Masse, kann, wenn man es für nöthig hält, mit noch etwas Schwefelsäure ausgezogen werden, und diese Auflösung gleich der ersten behandelt werden. War die Auflösung hinlänglich abgedampft, so wird eine Portion Eisen mit dem noch beym Zaffer befindlich gewesenen Arsenik verbunden, als ein graues Pulver oder Rinde sich ausscheiden, und nächstdem wird sich auch der etwa erzeugte Gips absondern. — Sollten sich auch schon braunröthliche Krystallen abgesondert haben, so reinige man diese von den fremden Stoffen mechanischer oder chemischer Weise durch Abpuz-

puzzten oder Auflösen in wenigem kalten Wasser. Die durch ferner Kristallisirung sämmtlich erhaltene braunröthliche Kristallen löset man nun wieder auf, und läßt sie entweder nochmals kristallisiren, wenn man noch fremde Stoffe dabey vermuthet, oder schlägt gleich mit reinem Kali, nach und nach das Eisen und die noch etwa dabey befindlichen fremden Stoffe nieder, indem man so lange nach und nach von diesen unter anhaltendem Schütteln zusetzt, bis etwas von der von Zeit zu Zeit heraus zunehmenden filtrirten Lauge, durch reines blausaures Kali rein apfelgrün, von reinem Kali hell mohnblau, von dem vollkommenen kohlenstoffsauren Kali pfirsichblüthfarben und von Galläpfeltinktur nicht in mindesten mehr gefällt wird: hat man diesen Zeitpunkt ersehn, so setze man lieber noch etwas Kali hinzu, um ganz sicher zu seyn, es ist besser, es fällt etwas Koboldkalk nieder, als daß noch etwas Eisen in der Auflösung bleibe und dadurch den Koboldkalk verunreinige. Zur bessern Absonderung des Kobolds von Eisen erwärme man die Mischung, dadurch wird der etwa mit niedergefallene Kobold wieder aufgelöset und Eisen dagegen, wenn solches noch in der Auflösung befindlich, abgesondert; und diese Behandlung ist besonders deswegen nicht zu unterlassen, da schon anfänglich Koboldkalk mit dem Eisenkalk und dergleichen niederfällt. — Nun sondere man die Auflösung durch Filtriren davon, und schlage die reine Auflösung durch Kali nieder. Den hellmohnblauen Niederschlag prüfe man auf Alaunerde; ent-

enthält er solche, so behandle man denselben mit reinem Kali; wo nicht, so lasse man ihn nach gehörigem Ausfüßen trocknen, wodurch man, wenn er bey starker Hitze getrocknet, einen grünlicht schwarzen auf dem Bruche wie Erdpech glänzenden, einen dunkelgrünen lockerern aber wenn er langsam trocknet, erhält. Die schöne blaue Farbe des Kalks geht schon während dem Ausfüßen ins Blaugrüne und Grüne über.

Noch bey nahe sichrer und gleichförmiger geht diese Absonderungsoperation vor sich, wenn man das erhaltene schwefelsaure Koboldsalz erst durch Alkalien zerlegt, und den erhaltenen Kalk wieder in reiner Salzsäure auflöst, und dann so verfährt, wie oben gesagt. Der Niederschlag hatte dieselbe Gestalt und wog scharf getrocknet zehn Drachmen von oben bemerkter Quantität Zaffer. Die tingirende Kraft dieses reinen Koboldes ist außerordentlich groß, wie schon von dem unreinen auf diesen zu schließen ist. — Löst man diesen durch reines Kali frisch gefällten Kalk, in konzentrirte oder mittelmäßig konzentrirte Salzsäure (salziger Säure) auf, so entwickeln sich häufig Dämpfe von der vollkommenen Salzsäure (oder Salzsäure nach Gren) die jene ausgezeichneten Eigenschaften besitzt. Schüttet man zu einer solchen frisch bereiteten Auflösung blausaures Kali, so geht der entstehende apfelgrüne Niederschlag im Augenblick ins Graue über, welches auch, aber nicht so schnell erfolgt, wenn viel freye Säure zugegen. Analogisch zu schließen, rührt diese Verän-

derung in allen drey Fällen, sowohl durch die bloße Einwirkung der Luft, durch die Gegenwart der freyen Säure, als durch die vollkommne Salzsäure, von Sauerstoff her, der einzige Unterschied, der hier statt hat, ist der: daß immer eine Veränderung der Farbe schneller vor sich geht wie die andere.

Konzentrirte Salzsäure bewirkt im Augenblick eine grasgrüne Auflösung, die mit Wasser verdünnt rosenfarbigt wird: die grüne Auflösung entsteht auch wenn nur wenig Kobold in einem Gemische von andern Metallen enthalten ist.

Befonders merkwürdig ist das Verhalten dieses frisch bereiteten Kalks, daß wenn Schwefelsäure darüber geschüttet wird, es sich eine Menge der vollkommenen Salzsäure an Geruch sehr ähnlicher Dämpfe entwickeln. — Fast eben so verhält es sich mit der Salpetersäure, jedoch entwickeln sich nicht so häufige und so stark riechende Dämpfe als bey erstern. — Ist schon etwas Kohlenstoffsäure mit dem Koboldkalk vereinigt, so geschieht die Luftentwicklung mit starkem Aufwallen. Anfänglich war ich über diese Erscheinungen bestürzt; weil ich argwöhnete, ich hätte den Koboldkalk, den ich aus der salzsauren Auflösung gefället hatte, nicht hinreichend ausgefüßt und es wäre sonach noch Salzsäure aus der Auflösung hängen geblieben, ohnerachtet ich so eine außerordentliche Menge reines Wasser hiezu verwendet hatte. Um die Salzsäure zu entdecken
prü-

prüfete ich die salpeterfaure Auflösung des Koboldes: allein ich konnte nicht die mindeste Spur davon entdecken. Ich behandelte den noch vorräthigen Kalk in Glühfeuer; allein ich sahe keine Salzfäure sich entwickeln, wohl häufig Sauerstoffgas, so dafs dadurch eine ziemliche Portion Koboldkalk mit in die Höhe gerissen wurde. Der Kalk war dadurch in eine schwarze, kristallinisch, metallisch glänzende Materie verwandelt, die mit dem Sauerstoff, Leichtauflöslichkeit in Säure, und die Eigenschaft letztere flüchtig zu machen verloren hatte, und der, um als zusammenhängendes Metall zu erscheinen, nur das Zusammenschmelzen fehlte.

Dafs der Kobold bey der Menge Sauerstoff, den er aufnimmt, denselben doch so leicht — weit leichter als Braunstein — durch Säuren und Erhizzung fahren läßt, ist merkwürdig. Hieraus läßt es sich einigermaßen erklären, warum das Koboldmetall in den Säuren zum Theil so schwierig aufzulösen ist.

Dafs der Sauerstoff der Salpetersäure eine flüchtigere Natur mittheilt, ist erklärbar und zum Theil bekannt: Allein wie erklärt es sich, dafs die Schwefelsäure eben so verändert wird. Nur folgende Hypothesen können dieses begreiflich machen: vielleicht wird durch das heftige Entwickeln des Sauerstoffs die Schwefelsäure zum Theil verflüchtigt; oder wird vielleicht durch die gröfse Menge sich entwickelnden Sauerstoffs eine andre als

zeither bekannte Wirkung auf die Schwefelsäure hervorgebracht und diese so verändert wie oben angeführt wurde!

In einigen Handbüchern der Chemie fand ich die Angabe Monnets, daß die Galläpfeltinktur den Kobold aus Säuren hellblau fälle. Ich hielt dieses anfänglich für unwahr; weil ich argwöhnete, die Galläpfeltinktur habe etwa das Eisen, womit wahrscheinlich der Kobold, den Monnet behandelte, verunreinigt war, in dieser Gestalt gefällt: allein bey näherer Untersuchung fand ich, daß Monnets Vorgeben wenigstens zum Theil wahr ist. Die Galläpfeltinktur fället wirklich aus der salzsauren Kobold-Auflösung einen violetartigen Niederschlag; von diesem vermuthete ich anfänglich, daß er sein Daseyn der Gegenwart von etwas Eisenkalk zu verdanken hatte: allein nachdem ich diesen wieder in Salzsäure aufgelöst hatte, und nicht zuviel freye Säure zugegen war, so wurde durch blaufaures Kali der Kobold schön grün gefällt, und ich dadurch von meiner Muthmaßung zurückgeführt.

So wie nun allerdings aus einer Auflösung von salzsaurem Kobold durch Galläpfeltinktur ein Niederschlag gefällt wird, so wenig wird dadurch der schwefelsaure Kobold zerlegt. Ich hielt zuerst dafür, die Zerlegung durch Galläpfeltinktur könne hier wegen der vorhandenen freyen Säure nicht erfolgen: allein eben so wenig entstand ein Niederschlag oder Trübung, als

als ich die muthmafslich noch anklebende Säure, von den zur Auflösung bestimmten Koboldvitriol-Kristallen, durch wiederholtes Abwaschen und Abreiben mit Alkohol vini, zu entfernen gesucht hatte. — Da man zu den Zeiten Monnets die Eigenschaften eines reinen Kobolds nicht kannte, so steht wohl zu vermuthen, dafs jener von Monnet angeführte und auf jede Koboldverbindung mit Säuren ausgedehnte Niederschlag gröfstentheils aus Eisenkalk mit Galläpfelsäure verbunden bestand.

Nach diesen wenigen von reinem Kobold Angeführten; sind gewifs seine Eigenschaften merkwürdig, und von denen des unreinen sehr verschieden. Wie vieles wird nun nicht noch in Rücksicht der mit Säure und andern Stoffen entstehenden Verbindungen des reinen Koboldes in den chemischen Handbüchern zu berichtigen und zu verwerfen seyn.

II.

Bemerkungen und Erfahrungen über die Verbindung des Braunsteins mit der Schwefelsäure.

Der Braunsteinvitriol, welcher das Produkt aus der Verbindung des Braunsteins mit der Schwefelsäure ist, wird, da er selten oder fast nie in technische Absicht, und nur wenig zum chemischen Behuf angewendet wird, nicht oft bereitet.

Tritt der Fall ein, daß die Bereitung desselben nothwendig wird, so sucht man Rath in den chemischen Handbüchern; aber leider findet es sich hier eben so wie bey mehrern Vorschriften chemischer Operationen, daß man Genauigkeit, Vollständigkeit und daher rührende Deutlichkeit, bey dem vorgeschriebenen Verfahren vermisst, und deswegen oft vergeblich Mühe und Zeit aufwendet, ohne, wie die Vorschrift erwarten liefs, zum Zwecke kommen zu können. Um wo möglich andern diese Unannehmlichkeit des Mislingens zu sparen, und die Summa der so viel wie möglich deutlich bestimmten chemisch praktischen Erkenntnisse zu vermehren, folgen meine Erfahrungen über den Braunsteinvitriol.

Die

Die Vorschriften zur Bereitung des Braunsteinvitriols, die die chemischen Handbücher eines Wieglebs *), Grens **) Hildebrandts ***) enthalten, stimmen größtentheils darin überein, daß sie vorschreiben: man solle Braunsteinkalk mit so viel konzentrierter Schwefelsäure überschütten, daß eine breiartige Masse daraus entstünde, und diese Masse so lange in einer Retorte erhitzen, bis sie trocken und weiß geworden wäre. Aus dieser weißen Masse würde man nun durch Auslaugen und Abdämpfen den Braunsteinvitriol in hellen durchsichtigen Kristallen erhalten. Sollte die Lauge nicht wasserhell seyn, so dürfte man nur etwas Zucker oder sonst etwas Kohlenstoffhaltiges hinzusetzen, und dadurch würde sie wasserhell werden.

Zufolge des Uebereinstimmens dieser Vorschriften, die nur in wenigen Punkten von einander abweichen, schien mir die Bereitung des Braunsteinvitriols etwas leichtes zu seyn. Ich folgte genau diesen Vorschriften: Ich suchte daben, reinen kristallisirten Braunstein aus, obchon

B 4

die-

*) dessen Handbuch der Chemie, zweyter Theil, § 997.

**) dessen Handbuch der Chemie zweyten Theiles zweyter Band. §. 3162. ferner: dessen Grundriß der Chemie zu chemischen Vorlesungen, zweyter Theil §. 1733. 1797.

***) dessen Anfangsgründe der Chemie zu chemischen Vorlesungen, zweyter Theil. §. 1558. 1794.

dieser Vorsicht keines der Handbücher gedenkt; ich pulverisirte denselben sehr fein und übergoss ihn zufolge der Vorschrift mit genugsam konzentrirter Schwefelsäure. Nachdem ich die Mischung bis zum Weisswerden erhitzt hatte, so lösete ich sie im genugsamen destillirten Wasser auf, und filtrirte die Auflösung, welche nach dieser Operation mit blasser pfirschblüth Farbe erschien. Ich suchte sogleich nach Angabe meiner Rathgebenden Autoren diese Farbe, durch etwas Zusatz von Zucker zu entfernen; allein zu meinem grossen Verdrusse und Verwundern konnte ich solches nicht bewerkstelligen, ich mochte auch verfahren wie ich wollte; die Farbe verschwand weder durch Schütteln noch durch Erwärmen mit etwas Zucker. Jetzt sahe ich mich zum erstenmal verlassen und fieng an, an der Bestimmtheit, Deutlichkeit und Wahrheit der Vorschriften und Angaben über diesen Punkt zu zweifeln: wenigstens schien mir die Angabe der Entfärbung zu bestimmt zu seyn und eine Einschränkung zu verdienen. Anfänglich glaubte ich meine Auflösung enthielt Eisen und wäre dadurch gefärbt: allein ich konnte bey näherer Prüfung keins entdecken. Dieses und noch mehr die Angabe des Herrn Oberkämmer Wieglebs am oben angeführten Orte, dafs er eine blafs-röthliche Auflösung, und aus dieser ein Salz von schönen blafsrothen Kristallen erhalten, wobey derselbe nicht im geringsten einer Entfärbung durch Zucker gedenkt, bestimmten mich, meine Auflösung für rein von fremdartigen Stoffen zu
hal-

halten und das Salz durch Kristallifirung daraus zu gewinnen zu suchen. — Ich dampfte demnach die Salzlauge bey gelindem Feuer ab: je konzentrirter sie wurde, desto brauner sahe sie aus, ja endlich schied sich der Zucker, gleichsam in Gestalt brauner hellgebrennter Flecken ab, um so mehr gegen meine Erwartung, da die gedachten Schriftsteller derselben Erscheinung nicht auf das entfernteste gedenken. — Ich sonderte die Salzlauge jetzt von denen kaum bemerkten braunen Flocken durchs Filtrum ab, und meine Lauge war wie vorher, ehe sie den Zuckerzufaz erhalten hatte. Ich wiederholte die Operation mit dem Zuckerzufaz nochmals; allein mit demselben widrigen Erfolg. — Ietzt rauchte ich die Lauge im Sandbade ab, und zwar unter mancherley veränderten Umständen; bald kam sie zum Sieden; bald wurde sie nur ganz gelinde bis zur Erscheinung eines dünnen Häutchen abgedunstet und einer ganz langsamen Erkaltung überlassen; ein andermal wurde sie, nachdem sie eben so behandelt worden, einer schnellen Erkaltung ausgesetzt; ferner einige Tage in Ruhe gestellt: allein auf keine Weise konnte ich Kristallen erhalten. — Die Abdampfung im Sandbade mochte noch so langsam erfolgen, so erhielt ich in allen Fällen kleines pulverigtes Salz ohne regelmäßige Form, und nach einigen Tagen hatte es sich immer größtentheils wieder aufgelöst: nur sehr selten war eine Spur von Kristallen zu sehn. — Hierbey sehe ich recht das Mangelhafte und Unbestimmte der Beschreibungen ein: vierzehn Tage

hatte ich bereits mit Versuchen, regelmäßige Kristallen zu erhalten, zugebracht und konnte nicht begreifen, daß keiner der angeführten Schriftsteller nur im mindesten dieser Schwierigkeiten gedacht hatte, als ich durch die Angabe des Herrn Oberkämmerer Wiegleb, in jener angeführten Stelle: man erhält nach gelinder Abdampfung diese Kristallen und durch die Erinnerung meiner Erfahrung über die essigsaure Schwererde, — deren Kristallisirung, durch äußerst gelindes Abdampfen bewerkstelliget wurde, darauf geleitet, mit dieser Auflösung eben so verfuhr. Ich stellte sie diesemnach der Sommerluft und Wärme bey achzig bis neunzig Grad nach Fahrenheit aus, und nun erhielt ich nach einigen Tagen von einer so der freywilligen gelinden Verdampfung ausgesetzten Auflösung, schöne regelmäßige, theils säulenförmige, theils spathartige parallelopipedalische rosenfarbige Kristallen, ohne Eisengehalt oder fremde Stoffe, bis die Feuchtigkeit ganz verdampft war.

Noch weit regelmäßigere Kristallen würde man ohne Zweifel erhalten, wenn man durch eine gleichförmigere künstliche Wärme die Abdampfung bewerkstelligen könnte; denn wenigstens könnte man dabey die bey ersterer Verdunstung vorfallenden Störungen, und zu öftern Temperatur-Wechsel vermeiden. welches bey der freywilligen Abdampfung nicht wohl möglich ist, und die doch die ganz naturgemäße Bildung der kristallisirenden Salze etwas verhindern.

Man

Man unterlasse die Vorsicht nicht, diese Verbindung auf Eisengehalt zu prüfen; denn wie nach dem quantitativen Verhältniß des gegenwärtigen Sauerstoffs, das durch das mehr oder mindere Erhitzen der Verbindung anders ist, dieses Salz mehr oder weniger röthlich oder weiß wird, ohne Eisen zu enthalten; so kann auch Eisen wirklich mit in die Verbindung in ziemlicher Menge eingehen und die röthliche Farbe verursachen. Ich lernte bey dieser Gelegenheit eine neue Verbindung kennen, die ich weiter unten anführen werde, die um so leichter entsteht, je mehr Eisen zugegen.

Nach diesen angeführten Erfahrungen wäre also folgendes das sicherste Verfahren, kurz zusammengefaßt: Man pulverisire von anhängendem Eisen so viel wie möglich reinen, derben, kristallisirten Braunstein, schütte denselben in eine Retorte, und darüber konzentrirte Schwefelsäure als genug ist, um einen Brey damit bilden zu können. Diese Mischung wird hierauf so lange erhitzt, bis sie glüht und die Masse weiß geworden. Diese in hinlänglichem Wasser aufgelöste Masse wird nach dem Filtriren und Prüfen auf Eisengehalt und dergleichen, wenn sie keines enthält, sie mag übrigens mehr oder weniger röthlich gefärbt seyn, bis zur Dicke eines dünnen Syrups abgedampft, und in diesem Zustande in einer mittelmäßig flachen Schaale, der endlichen Kristallisirung bey einem Wärmegrade zwischen achtzig bis neunzig nach Fahrenheit ausgesetzt.
Hat

Hat man schwefelige Säure vorrätzig, so kann man diese auch anstatt der Schwefelsäure zur Auflösung des Braunsteins anwenden, ohne jene Erhizzung bis zum Glühen nöthig zu haben: indem der Theil Sauerstoff, der durch das Erhizzen mit Schwefelsäure abgeschieden wird, und damit der Braunstein in dieser Säure auflöslich würde, abgeschieden werden mußte, jezt von der schwefeligen Säure eingeschluckt, und indem Schwefelsäure sich bildet, der Braunstein aus eben angeführten Grunde auch auflöslicher wird.

Den getrockneten Braunsteinvitriol verwahre man in einem schicklichen Gefäße wohl vor Wärme und Luft: indem diese leicht einen Theil des Kristallwassers rauben, und ihn dadurch unansehnlich machen.

Herrn Oberkämmerer Wieglebs Erfahrungen hierüber habe ich am mehresten übereinstimmend gefunden mit den meinigen. Dessen Angabe ließ nichts zu wünschen übrig, als eine genaue Bestimmung des Wärmegrades beym Abdampfen.

Leider fand ich also, wie schon oben gesagt, bey dieser Arbeit abermals, wie mangelhaft unsere chemischen Handbücher noch beym Praktischen sind, und wie sehr diese Mangelhaftigkeit die Fortschritte der Wissenschaft aufhält und Zeit raubt. Hätte ich etwas genau bestimmtes in den Handbüchern gefunden, die ich über diesen Pro-
zess

zefs zu Rathe zog, so hätte ich vierzehn Tage früher gewußt, was zu erfahren ich erst selbst wieder versuchen mußte. Und das wird denn leider noch lange so gehen, bis einmal eine Revision der alten Erfahrungen, und ein neues, berichtigtes, praktisches Handbuch von einer Gesellschaft hierzu tüchtiger Chemiker wird veranstaltet worden seyn; welches je eher je lieber geschehen sollte: denn dadurch wäre der Wissenschaft geholfen.

III.

Ueber eine dreyfache Verbindung aus Eisen, Braunstein und Schwefelsäure.

Im Laufe der Versuche über die Verfertigung des Braunsteinvitriols wurde mir diese dreyfache Verbindung bekannt, und ich halte dafür, daß sie bisher noch nicht entdeckt war; denn wenigstens findet man in den chemischen Lehrbüchern eines Wiegleb, Hildebrandt, Gren und dergleichen nichts darüber angeführt. Die Stelle, wo Gren im 3193 §. des zweyten Bandes zweyten Theiles seiner Chemie bey Gelegenheit der Anführung der Eigenschaften des braunsteinhaltigen Eisens in der zweyten Zeile von unten an und ferner sagt: es giebt bey der Auflösung in Vitriolsäure noch Absonderung des Eisenvitriols, oder auch des Eisenockers durch wiederholtes Auflösen und Sedi-
men-

mentiren wahren Brauneinvitriol — kann auch nichts weniger als zum Beweise einer Kenntniss dieses dreyfachen Salzes angewendet werden: denn es fließt mehr daraus die Meinung, daß die Auflösung ein Gemische von Braunstein und Eiseinvitriol sey; da doch nach meinen so eben zu beschreibenden Erfahrungen solches keinesweges so ist; sondern vielmehr ein dreyfaches Salz entsteht — wenn anders nicht von dem einen oder dem andern Metall zu viel zugegen — welches nicht durch bloße Krystallisirung zu zerlegen ist.

In der Voraussetzung, daß der sich aus dem Brauneinkalke, während der Behandlung mit Schwefelsäure entwickelnde Sauerstoff mit dem zugegen seyenden Eisen verbinde und solches unauflöslich mache, hatte ich, in Ermangelung eines reinern, ziemlich eisenhaltigen Braunstein zur Bereitung des Brauneinvitriols gewählt. Ich behandelte das Gemische auf die gewöhnliche oben beschriebene Weise, und erhielt schon Krystalle als ich die Auflösung bis zur Syrupsdicke abgeraucht, hatte erkalten und die Nacht durch ruhig stehen lassen. Auf einen feinpulverigten Salze hatten sich regelmäßige Krystallen aufgesetzt. Ich prüfete sie und fand sie sehr eisenhaltig; doch noch eisenhaltiger waren die nach diesen noch angeschossenen Krystallen. Ich löfete sie wieder auf und ließ die Auflösung ganz langsam krystallisiren; allein ich konnte keinesweges zweyerley Krystallen bemerken, etwas wenigens Eisenkalk hatte sich abgefondert.

Die

Dieses dreyfache Salz hat folgende vorläufig bemerkte Eigenschaften: Der äußern Form nach gleicht es sehr der spathartigen des Braunsteinvitriols¹, jedoch erhält man nicht so ansehnliche und große Krystallen.

Eben so ist es der Farbe nach nicht viel von dem Braunsteinvitriol verschieden, nur daß es ein wenig dunkelrother ist als letzterer.

In der Wärme Zerfließen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser.

Auch zerfallen sie sehr leicht an der Luft, indem sie einen Theil Krystallisationswasser verlieren.

Beydes, das Zerfließen und Zerfallen, geschieht bey weitem schneller und leichter als es der Braunsteinvitriol thut.

Es ist ferner viel schwerer auflöslicher und folglich krystallisirbarer als der Braunsteinvitriol.

Der süßlicht adstringirende mit Bitterkeit vermischte Geschmack, gibt den Eisengehalt, ohne vorhergegangene Prüfung mit Reagentien, schon zu erkennen, und unterscheidet sich auch hierdurch sehr von dem Braunsteinvitriol, der einen reinen salzig bitteren Geschmack besitzt.

Durch blaues Kali und kohlenfaures Laugenfalz läßt sich 15 bis 20 Procent Eisen durch
be-

behutsames Zutropfen absondern, ehe das Magnesium weiß niederzufallen anfängt.

Durch gelindes Abdampfen an der Luft läßt sich eine beträchtliche Menge Eisenkalk davon absondern, welche Abscheidung auch durch Glühung und Wiederauflösung dergestalt bewerkstelliget werden kann, daß der größte Theil Eisen davon abgeschieden wird.

Es kommt bey der Entstehung dieses dreyfachen Salzes viel darauf an, ob der Braunstein und das Eisen in dem richtigen Verhältniß, welches zur Bildung desselben nöthig, gegenwärtig ist. Ist zu viel Eisen gegenwärtig, so kann allerdings außer der Bildung dieses dreyfachen Salzes auch Eisenvitriol entstehen; ist zu wenig zugegen, so daß der aus dem Braunstein abgeschiedene Sauerstoff hinlänglich ist, um es zu säuren und ganz unauflöslich zu machen, so erhält man reinen Braunsteinvitriol; und hierauf ist bey Bereitung dieses letztern zu sehen. Nach der Induktion zu schließen, da das Braunsteinhaltige Eisen so schwer zu zerlegen ist, hätte man auch auf die Schwierigkeit der Absonderung durch Schwefelsäure kommen können, ehe Versuche es gelehret hätten. Man hat hierbey, um das Eisen abzusondern, bey nahe mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen, als bey dem Kobold, und auch dort entsteht eine dreyfache Verbindung aus Kobold, Eisen und Schwefelsäure.

IV.

Ueber die zeitherige fehlerhafte Methode, das Verhältniß der Kohlenstoffäure in den kohlenstoffsauren Verbindungen zu bestimmen, und über die Schwierigkeiten, die eine genaue Angabe derselben sehr verhindern, wenn nicht ganz unmöglich machen, nebst Bestimmung der Bestandtheile des natürlichen Witherits und Strontianits nach einer verbesserten Methode.

Was für große Lücken in unsern chemischen Handbüchern, in Rücksicht, so wohl der quantitativen, als auch qualitativen genauern Angaben und Beschreibungen, vieler theils schon lange bekannten, theils neulich gemachten Erfahrungen anzutreffen und auszufüllen sind, wird wohl keinem unpartheiischen und vorurtheilfreyen Scheidekünstler unbekannt seyn. Weniger außerordentlich und sehr leicht erklärbar ist es, daß sich so viel Unbestimmtheit und Verschiedenheit in den Angaben der Bestandtheile chemischer Körper, der ältern Autoren, als eines Marggraf, Wenzel, Bergmann, Kirwan und dergleichen be-

findet; wenn man weiß, daß verschiedene, bey chemischen Operationen so äusserst thätige Stoffe, als der Sauerstoff und dergleichen, von diesen übrigens ehrwürdigen Scheidekünstler nicht einmal geahnet, viel weniger gekannt wurden; wenn man ferner weiß, daß zu jener Zeit die Kenntniß verschiedener Säuren, Alkalien und mehrer einfachen Stoffe noch nicht groß, umfassend und deutlich war. — Wie groß aber der Einfluß des Mangels gehöriger Kenntniß jener Stoffe, auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der in den chemischen Handbüchern befindlichen Erfahrungen war, mag folgendes bemerklich machen. Wie war es möglich, daß wenn auch die verschiedenen Scheidekünstler, übrigens ganz genau und übereinstimmend gearbeitet hätten, daß ihre Angaben zusammentreffen konnten, wenn sie nicht von dem wahren Gehalt der Säuren, womit sie ihre Versuche anstellten, es sey durch das specifike Gewicht, oder durch eine aufzunehmende bestimmte Quantität Erden oder Kalien überzeugt waren: wie war es möglich, daß sie ein zusammenstimmendes Resultat von ihren Arbeiten und Beobachtungen erhalten konnten, da sie die wesentliche Verschiedenheit und Modifikation ein und derselben Basis durch den Sauerstoff nicht genau kannten, als: der salpetrigen, und der Salpetersäure, der schwefeligen und der Schwefelsäure, der phosphorigen und der Phosphorsäure und mehrerer, folglich der eine diese, der andere jene mehr oder weniger qualitativ verschiedene Säure zu seinen Versuchen anwendete.

dete; da man zu jener Zeit den noch nicht lange bekannten Unterschied zwischen reinen Laugensalzen, halbkohlstoffsauren und vollkommen kohlstoffsauren oder milden Laugensalzen nicht so genau kannte, und dieser Unterschied doch einen so großen Einfluss auf die dadurch bereiteten Produkte haben mußte; da man zu jener Zeit die verschiedenen Zustände, in denen sich ein und dasselbe Metall nach der verschiedenen Menge des gegenwärtigen Sauerstoffs befinden kann, nicht genau kannte, folglich auch den wahren Metallgehalt eines Kalkes, und der daraus entstehenden Verbindungen nicht kannte. — Wer findet also den Ausspruch nicht wahr, daß es unmöglich war, daß jene Chemiker übereinstimmende Resultate erhalten konnten, und daß diese Unrichtigkeiten am wenigsten ihrem sonstigen Ruhm nachtheilig seyn können.

Aus dieser erkannten Wahrheit fließt nun aber auch die Nothwendigkeit, daß man jene, einander zu sehr widersprechende chemischen Erfahrungen nach und nach aus den Handbüchern weglassen und durch richtigere unsern Zeitkenntnissen angemessenere ersetzen müsse.

So wie nun, nach dem hier kürzlich bemerkten, es sehr leicht zu erklären war, daß viele der ältern Erfahrungen so mangelhaft, widersprechend und von einander abweichend sind; so ist es weniger leicht erklärbar und zu bedauern, daß hin und wieder neuere Scheidekünstler, die mit

weit mehr Hülfsmitteln versehen sind, chemische Gegenstände bearbeiten und sehr mangelhafte Resultate liefern, wodurch die schreckliche Menge der halbahren und halbbrauchbaren, ja oft unbrauchbaren Erfahrungen, ohne Noth vermehret wird. So wahr es nun ist, daß viele chemische Erfahrungen genauer und bestimmter seyn könnten; so ist nicht weniger zu läugnen, daß man bey manchen zu machenden genauern chemischen Erfahrungen, mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, wenn man ein nur einigermaßen der Wahrheit sich näherndes Resultat verlangt. Eine solche chemische Erfahrung ist das Bestimmen der Verhältnisse der Kohlenstoffäure in ihren Verbindungen. Was für Irrthümer sind da nicht möglich: wie leicht gehen da nicht, bey der bis jezt gewöhnlichen Methode, mit der entweichenden Kohlenstoffäure einige Procent verlohren, was hernach zu falschen Berechnungen Anlaß giebt; wie leicht können nicht einige Gran mehr hinzukommen, wenn man das Gefäß, in welchem operirt wird, aus der kalten in eine wärmere Temperatur bringt und hierdurch sich Feuchtigkeit anlegt; welchen großen Einfluß hat nicht die Beschaffenheit der Waagen und Gewichte auf die Richtigkeit und Unrichtigkeit des Bestimmens, so wie endlich auch noch die verschiedenen Zustände des zu untersuchenden Körpers Unrichtigkeiten zu erzeugen im Stande sind.

Die bis jezt gewöhnlichste Methode, die Quantität der Kohlenstoffäure in ihren Verbindun-

dungen zu bestimmen, deren sich auch die berühmtesten Chemiker, als Klapproth, Wieg-
 leb, Westrumb und mehrere bedienen, ist
 die: durch Hinzufügung einer abgewogenen
 Menge Kohlenstoffäure haltiger Substanz zu ei-
 ner ebenfalls abgewogenen Menge Säure, oder
 durch ein umgekehrtes Verfahren treibt man die
 Kohlenstoffäure aus, wägt die ganze Mischung,
 und bestimmt dadurch die entwichene Luft.

Bey dem ersten Anblick sollte man glauben,
 dieses Verfahren könnte, wenn man nur etwas
 behutsam zu Werke gieng, in keine grossen Irr-
 thümer führen: allein, anders hat es mich meine
 und Anderer Erfahrung gelehrt. Zum Beweise,
 daß es Anderer Erfahrung lehre, führe ich hier
 drey verschiedene Angaben Wieglebs an, die
 so auffallend verschieden sind, daß man zu glau-
 ben versucht wird, es wären Druckfehler im
 Spiel, wenn nicht der Zusammenhang ein ande-
 res bezeugte. In dem zweyten Bande seines che-
 mischen Handbuchs, neueste Auflage 1796. führt
 Hr. Wiegleb Seite 117. §. 883. an: 100 Gran
 ausgeglühetes kohlenstoffsaures Alkali verlieren
 unter der Sättigung mit Vitriolsäure 25 Theile
 Kohlenäure und liefern an ebenfalls ausgeglühten
 Neutralsalze 120 Theile, das also aus 75 Theilen
 reinen Alkali und 45 Theilen der konzentrirte-
 sten Vitriolsäure besteht; §. 892 sagt derselbe:
 100 Theile ausgeglühtes Alkali verlieren unter
 der Sättigung mit Salpetersäure 35 Theile Koh-
 lenstoffäure, und liefern an ebenfalls ausgeglüh-

tem Salpeter 137 Theile; die also aus 65 Theilen reinen Kali und 72 Theilen konzentrierter Salpetersäure bestehen; §. 909 führt er an: 100 Theile ausgeglühtes Alkali verloren unter der Sättigung mit Salzsäure 30 Theile Kohlensäure, wovon nach erfolgter Abdunstung und abermaliger Ausglühung 104 Theile von diesem Neutralsalze erlangt wurden, die demnach aus 70 Theilen reinen Alkali und 34 Theilen konzentrierter Salzsäure bestanden. — Zu diesen so sonderbar kontrastirenden Angaben über den Gehalt eines und desselben Stoffs, sage ich weiter nichts, als: wie kann bey einem solchen Verfahren und unter solchen Umständen ein nur einigermaßen richtiges Resultat erfolgen.

Ohnerachtet nun diese Methode noch viele Mängel bey sich führt, und zu häufigen Irrthümern Anlaß geben kann; so verdient sie doch, vor der auf dem trocknen Wege, aus sehr bekannten Gründen, weit den Vorzug, und ist unter Anwendung der nöthigen Cautelen, so lange keine sichere sie verdrängt zu ziemlich genauen Bestimmungen anwendbar, besonders wenn man noch auf einige andre besondere Umstände Rücksicht nimmt, die im Laufe dieser Abhandlung noch vorkommen werden; aus welchen man ferner einsehen wird, wie nothwendig jede Vorsicht bey der Operation der Mengenbestimmung der Kohlensäure ist.

Als

Als Fortsezzung des Beweises, daß man bey dieser Operation sehr leicht in Irrthümer gerathe, durch andere und meine Erfahrung, kann das noch folgende dienen. Nach Pelletier soll der natürliche Strontian 0,30 Kohlenstoffäure, 0,62, Strontianerde und 0,8 Wasser enthalten, man sehe dessen Abhandlung über den Strontian, in Annales de chymie, pag. 113 — 143. — Nach Klapproths Angabe soll der natürliche Strontian ebenfalls 0,30 Kohlenstoffäure, hingegen 0,69 $\frac{1}{2}$ Strontianerde und $\frac{1}{2}$ procent. Wasser enthalten. Siehe dessen Abhandlung: chemische Untersuchung des Strontians in Vergleichung mit dem Witherit, in seinen Beyträgen zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper 1ter Band pag. 270, wo er sagt: „nach Maasgabe dieser Erfahrung brachte ich nun eine zur Auflösung von „100 Gran Strontian zureichende und mit der „Hälfte Wasser verdünnte Menge Salzsäure auf „der Waage ins Gleichgewicht, trug jene 100 „Gran nach und nach hinein, und fand nun das „Gewicht der sich entbindenden Kohlenstoffäure „30 Gran“. — Da ich veranlafset wurde mir salzsauren Strontian zu verfertigen, so dachte ich bey dieser Gelegenheit zu gleicher Zeit, möglichst genau den Gehalt der Kohlenstoffäure zu bestimmen. Ich schüttete zu diesem Endzwecke in eine Mischung, die in einem sehr hohen Glasse befindlich war, und aus 600 Gran Salzsäure (nach Gren salziger Säure) von 1,200 specifischen Gewicht, mit eben so viel Wasser verdünnt bestund, 300 Gran schönen reinen, kristalli-

firten Strontian. — Nach beendigter Auflösung brachte ich das Gefäß auf meiner Waage, die durch $\frac{1}{30}$ Gran in Bewegung gesetzt wird, ins Gleichgewicht, und so fand ich den Verlust auf das genaueste 90 Gran. Durch diese so seltsame Uebereinstimmung, der Pelletierschen-Klapprothischen und meiner Erfahrung, hätte man bewogen werden können, 30 procent Kohlenstoffäure für die wahre Menge im Strontian unzweifelhaft zu halten. Allein ohngeachtet dieser schönen Uebereinstimmung, konnte ich mich dennoch nicht beruhigen, und diese Sache als wahr ansehen, indem mich anderweitige Erfahrungen mißtrauisch dagegen gemacht hatten. — Ich stellte nun folgenden Versuch an: zu einer Mischung aus 250 Gran Salpeteräure von 1,250 specifike Gewicht und ebensoviel destillirten Wasser, die in einem ziemlich hohen Glase, damit nichts durch die entweichende Kohlenstoffäure mechanisch fortgerissen werden konnte, befindlich war, that ich 100 Gran von demselbigen auserlesenen schön strahligten Strontian in gröblichten Stückchen. — Nach vollbrachter Auflösung — die binnen einer Stunde erfolgt war — fand ich den Verlust nur 26 Gran. Diese mit jenen 3 übereinstimmenden Erfahrungen in Widerspruch stehende Erscheinung, mußte mir sehr befremdend vorkommen, und mich bestimmen, durch mehrere Versuche, wo möglich, ein Licht in dieser kritisch scheinenden Sache anzuzünden suchen. — Ich beschloß daher zuerst jenen mit Salzsäure auf das möglichste genau zu wiederholen. Ich nahm in dieser

fer Absicht 100 Gran derselben reinen Sorte Strontian in gröblichen Stückchen, und schüttete sie in eine Mischung aus 200 Gran Acidum salis vom oben bemerkten specifiken Gewicht mit 400 Gran destillirtem Wasser verdünnt, die in einem sehr hohen, mit Blase verwahrten Glase befindlich war — Nachdem ich in die Blase eine kleine Oefnung mit einer Nadelspizze gemacht hatte, so setzte ich das Ganze zur Auflösung bey Seite. Nach vollendeter Auflösung, wurde das Glas, Blase und Flüssigkeit — welches alles vorher auf das genaueste war gewogen worden, — eben so wieder gewogen, und trotz aller angewandten Vorsicht waren doch 30 Gran verloren gegangen. — Dieses nochmaligen Zusammentreffens des Resultates dieses Versuchs mit jenen übrigen ohngeachtet, hatten sich doch die, durch das mit der Salpetersäure erhaltene Resultat, entstandene Zweifel noch nicht ganz gelegt; und ich konnte nicht glauben, daß ich den Versuch mit der Salpetersäure, so fehlerhaft angestellt hätte, daß er mir ein so stark abweichendes Resultat hätte geben sollen. Ich beschloß demnach, diesen Versuch mit Acido nitr. und Strontian auf das möglichste genau zu wiederholen. Ich verfuhr wie folget: in ein hohes mit einer Blase zum Verbinden und Bindfaden versehenes genau gewogenes Glas, schüttete ich 250 Gran Salpetersäure von oben bemerktem specifiken Gewicht, mit eben so viel destillirten Wasser verdünnt; in diese Mischung trug ich, nachdem ich das sämliche nochmals auf meine schon bemerkte feine

Waage ins Gleichgewicht gebracht, 100 Gran des reinsten Strontian von schon gedachter Sorte in gröblichen Stücken; in die das Glas verwahrende Blase machte ich mit einer Stecknadelspitze eine kleine Oeffnung, um der sich entwickelnden Luft einen Ausgang zu verschaffen, und stellte nun den Aparat bey Seite. Nachdem er 3 Stunden gestanden hatte, so war die Auflösung vollendet. — Ietzt setzte ich ihn samt allem wieder auf die Waage, nahm das vorher gebrauchte Gewicht wieder zur Hand, und fand durch Hinzuthun von 25 Gran Gewicht auf die Waageschaale, wo das Gefäß stand, den Verlust auf das genaueste 25 Gran. — Um mir keinen Vorwurf zu machen oder machen zu lassen, daß etwa in der Flüssigkeit noch Kohlenstoffäure befindlich; so erwärmte ich das Gefäß gelinde und mit aller Vorsicht, daß nichts in Dampfgestalt entweichen konnte: allein es war keine Spur Verlust mehr zu entdecken, denn vorher. — Um mir diese so sonderbare Abweichung der Resultate dieser Versuche zu erklären, schien mir das natürlichste zu seyn, anzunehmen: daß bey der Auflösung des Strontians durch Salzsäure, durch die heftigere Entwicklung der Kohlenstoffäure, ein Theil der Salzsäure — trotz aller Vorsicht — mit entweicht: indem die weniger flüchtige Salpetersäure, weil die Auflösung auch damit nicht so schnell erfolgt, nicht so leicht mit fortgerissen wird.

Ohngeachtet der so seltenen Uebereinstimmung in den Angaben des Verhältnisses der Kohlen-

lenstoffäure zur Schwererde im Witherit, der Herrn Klapproth und Pelletier, die ersterer an oben angeführtem Orte pag. 271 auf dieselbe Art bestimmt wie den Strontian, und folgendermaßen angiebt: 100 Theile Witherit enthalten 0,78 Schwererde und 0,22 Kohlenstoffäure — letzterer die Bestandtheile des Witherits in jenem oben schon angeführten Werke also bestimmt: 100 Theile Witherit enthalten 0,62 Schwererde, 0,22 Kohlenstoffäure, 0,16 Wasser: so konnte ich doch meinen Zweifel wegen Unrichtigkeit dieser Angaben, besonders da die Klapprothische ebenfalls durch das vermittelt der Salzfäure erhaltene Resultat entsprungen ist, nicht unterdrücken, und ich entschloß mich deshalb dieses Verhältniß auch möglichst genau zu bestimmen suchen und zu sehen, in wiefern auch hier die Verschiedenheit der Säuren, einen Unterschied in den Resultaten verursachen könne. — Ich machte den ersten Versuch mit der Salzfäure, um zu sehen, ob auch diese ein eben so genaues mit denen Pelletierschen und Klapprothischen übereinstimmendes Resultat geben würde als bey dem Strontian. Ich verfuhr hiebey folgendermaßen: in eine Mischung aus 240 Gran Salzfäure von oben angeführtem specifiken Gewicht und doppelt so viel destillirten Wasser schüttete ich 100 Gran des reinsten, strahligten Witherit in gröblichen Stücken; diese Mischung setzte ich in einem verhältnißmäßig sehr hohen mit Blase versehenen Glase der gegenseitigen Einwirkung aus. Binnen einer Stunde löste sich
das

das Ganze unter heftigen Aufwallen auf. Nachdem alles auf das genaueste vorher abgewogene, mit demselbigen Gewicht wieder gewogen wurde, so fand sich der Verlust 20 Gran. — Um mich zu überzeugen, daß in der Flüssigkeit keine Kohlenstoffsäure mehr befindlich, so erwärmte ich sie mit nöthiger Vorsicht etwas: allein der Verlust betrug nicht mehr als 20 Gran an Kohlenstoffsäure.

Da ich hier schon 2 Procent weniger Kohlenstoffsäure gefunden hatte, als Pelletier und Klapproth angeben, so glaubte ich, es würde durch Behandlung mit Salpetersäure noch weniger verloren gehen; um dieses zu erfahren, stellte ich folgenden Versuch an: — in einem wohl abtarirten geräumlichen Glase wurde eine Mischung aus 300 Gran reiner Salpetersäure 1,250 spezifischen Gewichts und einer Unze destillirten Wasser gemacht und in solche 100 Gran Witherit in Stückchen geschüttet. Die Auflösung gieng sehr langsam und beynahe unmerklich von statten, und mußte durch Unterstützung einer 1 Stündigen gelinden Digestion-Wärme vollendet werden. — Nach geschehener Auflösung wurde das Ganze gewogen, und der Verlust wurde ungeachtet aller angewandten Vorsicht, daß wenig oder nichts von Feuchtigkeit entweichen möchte, 24 Gran gefunden. — Anfänglich schien es als wenn die Masse des Witherits nicht merklich vermindert und durch die Salpetersäure aufgelöset würde: allein gegen das Ende der Operation verschwand, bey Erwärmung, eine schein-

scheinbare Menge unaufgelöster Witherit in grösser Geschwindigkeit.

Da ich durch Versuche erfahren hatte, daß wenn die Salpetersäure mit 6 bis 8 mal so viel Wasser verdünnt, die Auflösung auch ohne Wärme geschwinder von statten geht; so benutzte ich diese Erfahrung bey Wiederholung dieses misslungenen Versuchs, wobey ich folgendermassen verfuhr: 300 Gran Acidum nitr. von schon angeführtem spezifiken Gewicht wurden mit 3 Unzen destillirten Wasser vermischt; zu dieser Mischung wurden in einem wohlabtarrirten Glase 100 Gran sehr feingeriebener Witherit nach und nach hinzugetragen. — Der Witherit lösete sich größtentheils unter Aufbrausen auf; was noch der Auflösung widerstanden hatte, wurde mit samt dem zu Boden gefallenem Schwererdenfalpeter durch $\frac{1}{4}$ stündige Milchwärme — wobey wegen der Höhe und Grösse des Glases und der Blase, womit letzteres versehen war, nicht das mindeste verdunstet konnte, aufgelöset. Nach Abwägung des ganzen Apparats fand sich der Verlust sehr genau 20 Gran.

Da ich mit dem Strontian die Erfahrung gemacht hatte, daß sich der Verlust einige Procent grösser befand, wenn Salzsäure zur Auflösung gebraucht, als durch Salpetersäure; so hatte ich das Vorurtheil, dieses würde sich bey der Behandlung des Witherits eben so verhalten; allein die Erfahrung belehrte mich anders. —

Da

Da mir nun dieser letztere Versuch mit Salpetersäure — ob er schon sehr genau angestellt worden war — noch nicht genau und entscheidend genug zu seyn schien; so beschloß ich noch einige Versuche in dieser Absicht anzustellen, um wo möglich keinem Zweifel mehr Raum zu lassen. Da mir die reine Schwefelsäure, wegen ihrer größern Feuerbeständigkeit, zur Bestimmung der Kohlenstoffsäure, vor andern den Vorzug zu verdienen schien, so bediente ich mich derselben, unter folgenden Umständen: zu 300 Gran reiner rektifizirter Schwefelsäure, mischte ich nach und nach 100 Gran feingepulverten Witherit; während dem Vermischen schäumte und erhizte sich die Masse; nachdem dieses nachgelassen hatte, so wog ich das ganze und fand den Verlust 21 Gran. Da sich während dem Erhizzen etwas Schwefelsäure entwickelt und mit verflüchtigt hatte; so konnte ich diesen Versuch für nichts weniger als genau halten; ich stellte ihn also dermaßen verändert an, daß ich die Schwefelsäure mit doppelt so viel destillirtem Wasser vermischte, und hierzu auf das feinste gepulverten Witherit setzte. — Als ich nach 24 stündigem Schütteln und abwechselndem Erwärmen, die Mischung, in einem mit Blase versehenen hohen Glase behandelt hatte, und keine Luftentwicklung — ohngeachtet viele freye Säure noch zugegen war — mehr wahrgenommen werden konnte; so fand ich nach der genauesten Wägung den Verlust nur 14 Gran. — Ich vermuthete sogleich, daß noch nicht aller

Wi-

Witherit zerlegt sey, und durch etwas zugefetzte Salzfäure, erfuhr ich die Bestätigung meiner Vermuthung; denn es entstand ein starkes Aufbrausen. Hinlänglich überzeugt hielt ich mich jezt davon, daß am allerwenigsten nach der letztern Methode ein richtiges Resultat über die Menge der Kohlenstoffäure in Witherit zu erhalten sey.

Da mir die Versuche mit der Salzfäure, Salpeterfäure und konzentrirter Schwefelsäure, bey nahe übereinstimmende Resultate gegeben hatten; so hätte ich mich schon berechtigt halten können, zu glauben, daß 20 Procent Kohlenstoffäure das wahre Verhältniß zur Schwererde im Witherit sey: allein ich entschloß mich den Versuch mit der Salzfäure nochmals verändert anzustellen, und dieses geschahe folgendermaßen: Um die Wirkung der Salzfäure auf den Witherit noch mehr zu mäßigen und die etwa mögliche Entweichung derselben durch die Kohlenstoffäure noch mehr zu verhindern; so verdünnte ich 300 Gran mehrgedachter konzentrirter Salzfäure mit 2 Unzen destillirten Wasser; also mit beynahe der Hälfte mehr Wasser als bey dem ersten Versuch. Zu dieser Mischung setzte ich 100 Gran reinen Witherit in gröblichen Stückchen. — Nachdem das Ganze unter denselbigen Cautelen behandelt worden war, wie schon mehrmal ist bemerkt worden; so hatte sich binnen einer Stunde sämthlicher Witherit aufgelöst. Durch das genaueste Abwägen, wurde der Verlust 20 Gran ge-

gefunden. — Durch dieses nochmalige Uebereintreffen des erhaltenen Resultats, mit den erstern, glaubte ich jetzt berechtigt zu seyn, 20 Gran Kohlenstoffäure, als die richtige Menge in 100 Gran Witherit, anzunehmen.

Wie ist es nun aber zu erklären, daß hier gar kein Unterschied zwischen den Resultaten, durch Behandlung des Witherits mit Salpetersäure und Salzsäure zu entdecken ist, da doch derselbe bey der Behandlung des Strontian bey 5 Procent war. — Sehr natürlich läßt sich dieses hier wohl so erklären: die Zerlegung oder Auflösung des Witherits durch Salzsäure geht nicht so schnell und stürmisch von statten als die des Strontian; da nun auch in derselbigen Zeit nicht eine so große Menge Kohlenstoffäure entweicht als dort, so kann auch nicht durch die Heftigkeit des Aufbrauens, so leicht Salzsäure fortgerissen werden; und diesemnach kann sich bey diesen Versuchen, das Resultat durch die Salzsäure, dem durch die Salpetersäure mehr nähern, oder wohl gar — wenn nur sonst die nöthigen Cautelen die so oft angeführt worden, beobachtet werden — mit denselben übereinstimmen. Um die Bestandtheile des Strontian und Witherit vollständig angeben zu können, so fehlte mir nur noch die Menge des Kristallisations-Wassers oder Eises zu wissen; denn wenn ich dieses wußte, so folgte daraus die Menge der reinen Schwererde von selbst. — In dieser Absicht setzte ich also 100 Gran reinen Strontian in Stückchen einem einstündigen heftigen

gen heftigen Glühfeuer aus. Eben so behandelte ich 100 Gran reinen Witherit. — Diese beyden Erden hatten dadurch ihre Durchsichtigkeit und Festigkeit, und erstere $\frac{1}{2}$ Gran und die letztere kaum $\frac{1}{4}$ Gran verloren. Fein zerrieben und nun nochmals einem schärfern halbstündigen Glühfeuer ausgesetzt, hatten sie nicht das allermindeste mehr verloren.

Durch was für eine Behandlungsart haben denn aber die französischen Scheidekünstler, namentlich Pelletier 0,16 Wasser im natürlichen Witherit und 0,8 im Strontian gefunden; da diese Angaben so sehr von der des Hrn Klapproth und der meinigen abweichen, und unsere hierin doch so nahe zusammentreffen, wie folgende Uebersicht der Angaben der Bestandtheile anzeigt.

Bestandtheile des Witherits in 100 Theilen
nach der Angabe

Pelletiers, Schwer-	erde	62	Kohlenstof-	fäure	22	Waf-	fer	16
Klapproths	—	78	—	22	—	—	—	—
nach Meiner	—	$79\frac{2}{3}$	—	20	—	—	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$

Bestandtheile des Strontians
nach Pelletier Strontian-

	erde	62	Kohlenstof-	fäure	30	Waf-	fer	8
— Klapproth	—	$69\frac{1}{2}$	—	30	—	$\frac{1}{2}$	—	$\frac{1}{2}$
— meiner Angabe	—	$74\frac{1}{2}$	—	25	—	$\frac{1}{2}$	—	$\frac{1}{2}$

Zum Beschlufs dieser Abhandlung füge ich nur noch den Wunsch hinzu, daß man dieses mein Verfahren mit diesen beyden Stoffen genau prüfen und beurtheilen möge, um dadurch zu erfahren, ob die dadurch erhaltenen, und von mir angegebenen Resultate wahr oder nicht wahr sind.

V.

Bestimmung des richtigen Verhältnisses der Bestandtheile des künstlichen Schwerspaths.

Wer die Wichtigkeit des Einflusses dieses Produkts auf die genaue Bestimmung des Schwefelsäuregehalts in den schwefelsauren Salzen kennt, der ist auch zuverlässig von der Nothwendigkeit einer genauen Kenntniss der Bestandtheile desselben überzeugt: denn nur dann, wenn wir ungezweifelt das richtige Verhältniss seiner Bestandtheile kennen, so können wir uns desselben als eines Prinzips zur Bestimmung des Gehaltes andrer salzigten Verbindungen, an reiner Schwererde oder Schwefelsäure, bedienen. Von dieser Wahrheit durchdrungen, versuchte ich es, dieses Verhältniss bis zur gröfsten möglichsten Gewissheit zu bringen.

Man

Man hatte zeither auf verschiedenen indirecten Wegen mehrgedachtes Verhältniß zu bestimmen gesucht. Verschiedene dabey obwaltende Umstände machten es möglich, daß einiger Irrthum sich einschleichen konnte. — Da ich diese Bestimmung auf eine directe Art veranstalten konnte, so glaube ich jene Irrthümer vermieden zu haben.

Mein Verfahren hierbey ist wie folget: Ich nahm 100 Gran Baryt. pura. crySTALLISAT, die genau die Hälfte trockne Erde enthält, lösete sie in einer genugsamen Menge reinen destillirten Wasser auf. Diese Auflösung wurde durch reine rektifizierte Schwefelsäure zerlegt, die mit 4 mal so viel ∇ destilat. verdünnt war, wozu bis zur gänzlichen Fällung und Neutralisirung 50 Gran von 1,812 spezifiken Gewicht nöthig war. Der dadurch erhaltene scharf getrocknete Niederschlag betrug 77 Gran, wovon durch $\frac{1}{4}$ Stündiges Rothglühen noch 5 Gran verloren giengen, also 72 Gran reinen Schwerspath blieben; in welchem 50 Gran reine Schwererde und 22 Gran der wasserfreiesten Schwefelsäure enthalten sind. Welches nach richtiger Berechnung in 100 Theile ausmacht 0,69 $\frac{1}{9}$ reiner Schwererde und 30 $\frac{8}{9}$ reiner Schwefelsäure; oder in ganzen Zahlen 0,69 Erde und 0,31 Säure.

Dasselbige Resultat gab mir eine wiederholte Zusammensezzung dieses Productts. Um jeden Einwurf wegen eines möglichen Verlustes begegnen zu können, hatte ich das Seihepapier,

und das Gefäß, in welchem die Glühung veranstaltet wurde, auf das genaueste auf einer Waage, die $\frac{1}{30}$ Gran anzeigt, gewogen und überhaupt jede Kautele beobachtet, die beobachtet werden konnte.

Da nach Kirwans Angabe der künstliche Schwerspath in folgendem Verhältniß zusammengesetzt seyn soll 0,67 Erde und 0,33 Säure und Wasser, so ist wirklich kein großer Unterschied zwischen dieser und meiner Angabe, und durch einen genau angestellten Versuch eines dritten liefs sich die Sache auf das untrüglichsie bestimmen, wenn man meine Angabe noch nicht für wahr annehmen wollte.

VI.

Beobachtungen über die Anwendbarkeit der Methode den Schwerspath auf dem nassen Wege zu zerlegen.

Man hat die Erfahrung gemacht, daß der Schwerspath nicht nur durch Schmelzung mit Alkalien; sondern auch durch Sieden mit einer Auflösung derselben und zwar durch den darin enthaltenen kohlenstoffsauren Antheil zerlegt werden könne. — Man hielt bisher nur die Zerlegung durch die Schmelzung oder Glühung für vortheilhaft und

und pracktisch. Einige Versuche, die ich in derselben Absicht anstellte, machten mir die Zerlegung auf dem nassen Wege vorzüglicher und schätzbarer, als sie mir es zeither gewesen war; so dafs ich wirklich für meinen Theil nicht Anstand nehme, ihr selbst für jener den Vorzug einzuräumen.

Schon wenn man in Betrachtung zieht, was für eine grofse Menge Kali zur Zerlegung durch Schmelzung in den mehresten chemischen Handbüchern vorgeschrieben wird, welches auf einen Theil Schwerspath gemeiniglich $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile reines Potaschen-Kali beträgt, und man weifs, dafs noch nicht der 3te Theil zur Neutralisirung der Schwefelsäure in Schwerspath nöthig ist, so mufs einem dieses Verfahren etwas unpracktisch vorkommen. Erwägt man ferner, dafs eine grofse Menge Laugensalz nur deswegen zugegen, um die Masse in Flufs bringen zu helfen, und dafs während der Arbeit eine grofse Menge Kohlenstoffsäure aus dem Kali durch das Glühfeuer entweicht, welche doch eine Bedingung sine qua non, der Zerlegung des Schwerspaths ausmacht, so kann man gar den Gedanken nicht unterdrücken: es möchte eine zweckmäfsigere und vortheilhaftere Zerlegungsart geben als diese.

Aus ökonomischen Gründen hatte ich zu 4 lb feingepulverten Schwerspath nur 8 lb ziemlich reine aber gemeine Potasche gemischt, und die Mischung mehrere Stunden einem Rothglühfeuer,

hierauf einem einstündigen Schmelzfeuer, unter abwechselndem Umrühren, ausgesetzt. Zu meiner Verwunderung fand ich die ausgelaugte und getrocknete 3 $\frac{1}{2}$ schwere Masse beynahe zur Hälfte unzerlegt. Ich argwöhnte die viele in der Potasche zugegen seyende Kohle möchte bey dieser Mischung das bewirkt haben, wafs sie bey reiner kohlenfauren Schwererde und Kalkerde thut, die Kohlenstoffäure zum Entweichen disponirt, und aus Mangel dieser zum Theil Schwerspath unzerlegt geblieben seyn: allein ich fand in der Lauge noch viel freyes kohlenstoffsaures Kali, so dafs dieses nicht statt finden konnte. Ich entschloß mich jezt die Zerlegung auf dem nassen Wege zu vollenden. In dieser Absicht kochte ich den unzerlegt gebliebenen Schwerspath mit der übriggebliebenen Lauge 6 bis 7 Stunden unter abwechselndem Eindicken und Wiederauflösen, wodurch die Zerlegung auf das vollständigste bewirkt worden war, indem sich das Ganze in reiner salzigten Säure auflösete. Anfänglich glaubte ich, dafs die so leicht erfolgte Zerlegung der vorhergegangenen Tüchtigmachung durch Glühen mit Kali zuzuschreiben sey; allein der folgende Versuch belehrte mich eines Andern.

Ich behandelte 1 $\frac{1}{2}$ feingepülverten Schwerspath mit einer Auflösung, die $\frac{3}{4}$ halbkohlenstoffsaures Kali enthielt, 7 Stunden unter abwechselndem Umrühren, Eindicken und Wiederauflösen, kochend; wodurch er bis auf $\frac{3}{4}$ vollkommen zerlegt und in kohlenstoffsaure Schwererde ver-

verwandelt worden war. Obschon nun die Zerlegung beynahe vollendet war, so war doch in der Lauge noch über die Hälfte freyes Kali. Hätte das Sieden noch etwas fortgedauert, so wäre ohne Zweifel die Zerlegung vollkommen geschehen, und dennoch eine sehr große Menge freyes Kali zurückgeblieben.

Bringt man nun in Anschlag, was man für eine Menge Kohlen zur Zerlegung auf dem sogenannten trocknen Wege nöthig hat; berechnet man ferner die große Menge Laugenfalz und das Schmelzgefäß, das dazu nöthig ist; so glaube ich, sind die Unkosten der Zerlegung auf dem nassen Wege nicht größer, und man hat hierbey bey weitem die Gefahren nicht zu besorgen, als bey jener; welches dieser schon den Vorzug einzuräumen scheint, wenn es auch ökonomische Vortheile nicht thäten. — Sorgt man ferner dafür, daß man dergleichen alkalische Auflösungen an Orten aufbewahrt, wo sie die größte-mögliche Menge Kohlenstoffsäure einsaugen können, so wird man auch noch dadurch, daß man nun ungleich weniger zur Zerlegung nöthig hat, diese Vortheile vermehren.

VII.

Bestimmung des Verhältnisses der Bestandtheile der Baryta muriatosa crySTALLISAT.

Hundert Gran der reinsten Kristallen von der Baryta muriatosa wurden in einem genau abtarirten abgeäthmeten reinen Tiegelchen eine Viertelstunde Rothglühfeuer ausgesetzt. Durch diese Behandlung waren die Kristallen zerfallen ohne zu schmelzen und hatten 16 Procent Kristallwasser verloren. Ich setzte den Tiegel nochmahls ins Feuer und liefs ihn darinne, bis zum Zusammenschmelzen der Salzmasse. Allein jezt konnte ich nicht die mindeste weitere Abnahme bemerken. Ich wiederholte diesen Versuch nochmahls und fand genau 16 Procent Verlust an Kristallwasser.

Hundert Gran von demselben Salze wurden durch Schwefelsäure zerlegt. Der entstandene und wohlausgefüßte und geglühte Niederschlag betrug $94\frac{4}{9}$ Gran. 100 Theile wohlgeglühter Schwerspath enthalten 69 Erde und 31 Säure; folglich $94\frac{4}{9}$ Theile $65\frac{5}{9}$ Schwererde beynahe. Diese $65\frac{5}{9}$ Gran sind sonach in 100 Gran salzsaurer Schwererde enthalten, und die Bestandtheile dieses Salzes ergeben sich wie folget in 100: $65\frac{5}{9}$ reine Schwererde, $18\frac{4}{9}$ der konzentrirtesten
rei-

reinen Salzsäure 16 Kristallwasser. Um mich der Wahrheit möglichst zu nähern, beobachtete ich bey dieser Bestimmung auf das genaueste alle nöthigen Kautelen, und hoffe dadurch dieses bis jetzt noch nicht so bestimmte Verhältniß der Bestandtheile der salzsauren Schwererde ziemlich genau angegeben zu haben.

VIII.

Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Spiesglanzmetalle.

Die verschiedenen entgegengesetzten Meinungen, die man in chemischen Handbüchern über die Beschaffenheit dieser Verbindung antrifft, veranlaßten mich zu einer genauen Beobachtung bey Behandlung dieser beyden Stoffe, und hierdurch fand ich folgende diese Verbindung betreffende Thatfachen: — Spiesglanzmetall mit concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme behandelt, wird in einen weißen Kalk verwandelt, der schwefeligte Säure enthält. Die darüber stehende Säure enthält auch etwas Spiesglanz aufgelöst, aber in unbedeutender Menge, und diese geringe Menge wird nur durch den grossen Ueberfluß freyer Säure aufgelöst erhalten. — Wird die Mischung lange kochend behandelt, mit vielem Wasser verdünnt und filtrirt, so enthält oft

die Flüssigkeit keine Spur von Metall oder dessen Kalk aufgelöst. — Der weisse kalkartige Spiesglanzvitriol verliert seine Säure durch anhaltendes Glühen, wobey sich etwas Spiesglangkalk in weissen Nadeln sublimirt oben auflezt. Nach methodischer Eintheilung kann aber der Spiesglanzvitriol nicht für ein Salz gehalten werden, weil er in reinem Wasser ohne freye Säure völlig unauflöslich ist. — Bisweilen kann auch unter günstigen Umständen, bey richtigem Wärmegrad, nach Erkalten der Flüssigkeit ein kristallinischer Spiesglanzvitriol entstehen, der aber wenn Wasser hinzukömmt zerlegt wird, indem letzteres die freye Säure durch die er existirt, aufnimmt und mit dieser ein wenig Spiesglanzvitriol, welcher aber nun nicht weiter kristallisirt. Dieser so entstehende Vitriol ist aber allezeit nach Verhältniß der angewendeten Menge gering.

IX.

Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wismuthmetalle.

Ich beobachtete in gleicher Absicht, wie ich oben bey dem schwefelsauren Spiesglanze bemerkt habe, mit Aufmerksamkeit die Erscheinungen bey dieser unternommenen Verbindung, und bemerkte folgendes als wahr.

Wismuthmetall mit konzentrirter Schwefelsäure, bey der Siedhizze behandelt, liefert einen weissen Kalk, der Schwefelsäure enthält. Die darüber stehende Säure enthält etwas mehr Wismuthvitriol aufgelöst, als nach Verhältniß dieselbe Säure vom Spiesglanzvitriol auflöst, wovon aber auch noch ein Theil durch Verdünnung mit Wasser abgefondert wird. Kohlenstoffaurer Wismuthkalk vereinigt sich mit der verdünnten Schwefelsäure unter Aufbrausen, zu einem kalkähnlichen Wismuthvitriol. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält aber nach Verhältniß der Säure nur wenig, oder wenn genug Wismuthkalk, um alle Säure aufzunehmen zugegen, keinen Wismuthvitriol aufgelöst. Die sich bis-

wei-

weilen bey dem Abrauchen bildenden Wismuthvitriolkristallen haben ihr Daseyn ebenfalls, wie der Spiesglanzvitriol, einer grossen Menge gegenwärtigen freyen Säure zu verdanken, in welcher sie sich auch wieder auflösen, nicht aber in reinem Wasser ohne Zerlegung.

Der weisse pulverigte Wismuthvitriol wird durch kohlenstoffsaures Laugensalz siedend zerlegt, auch in einer verhältnissmässigen Menge Schwefelsäure aufgelöst.

X.

Ueber die Verbindung des weissen Arseniks mit der Schwefelsäure.

Ich behandelte einen Theil weissen Arsenik mit 2 mal so viel konzentrirter Schwefelsäure siedend. Nach gehöriger Verdünnung mit destillirtem Wasser, Filtrirung und Abrauchen erhielt ich unzerlegten Arsenik in Kristallen. Die erhitzte Auflösung, aus der kein Arsenik mehr sich absondern lassen wollte, lieferte nach verjagter Schwefelsäure etwas Arseniksäure. Die Arsenikkristallen wurden im Wasser aufgelöst, durch Schwerdenauflösung nicht in mindesten getrübt, auch durch die Sublimation wurde der Arsenik mit seiner weissen Farbe und nicht im mindesten anders gefärbt aufgetrieben.

XI.

Beyträge zur Kenntnifs des Uraniums und dessen Erze.

Es wird immer Wahrheit bleiben, dafs je öfter ein und derselbe Stoff chemisch behandelt wird, desto gewisser und genauer die Kenntnifs davon wird. Eben so verhält es sich mit den Uranerzen und den daher entstehenden Salzverbindungen. Der verdienstvolle Klapproth, den wir die Kenntnifs des Uraniums zu verdanken haben, brach durch die Zerlegung der Uranerze die Bahn zu unserer Kenntnifs dieses Stoffs. — Seiner Untersuchung *) zufolge enthält das reinste glänzend schwarze Uranerz von Joachimsthal folgende Bestandtheile 0,6 geschwefeltes Bley 0,5 Kieseelerde, anziebaren Eisenkalk 0,2 $\frac{1}{2}$ Uranium 0,86 $\frac{1}{2}$. Die andern derben Uranerze enthalten zufolge dessen Untersuchung dieselben Bestandtheile, nur in einem andern Verhältnisse.

Um

*) S. dessen Beyträge zur Kenntnifs der Mineralkörper, 2. Band, 1797. S. 197-221.

Um mir einen reinen Urankalk zu verferti-
gen, bediente ich mich des derben schwärzern
Uranerzes, das mit feinen Kiesadern durchzogen
war, von Johann-Georgen-Stadt aus Sachsen. Ich
zog alles Ausziehbares durch reine Salpetersäure
aus. Aus der wohlgefättigten Auflösung sonderte
ich das Blei durch Schwefelsäure ab. Nach des-
sen Absonderung dampfte ich die Flüssigkeit bis
zur Syrupsdicke ab, und sonderte durch wieder-
holtes Abdampfen und Abgießen die jedesmal
entstandenen grünlichtgelben Kristallen ab. Aus
der grünen Flüssigkeit wollte sich nun nichts mehr
kristallisiren, ich setzte diesen deshalb bey Seite.
Die grünlichtgelben ziemlich getrockneten Kristal-
len wurden nunmehr wieder in einer ziemlichen
Quantität destillirten Wasser aufgelöset, und durch
reines Kali wurde so lange gefället als ein reiner
gelber Kalk zu Boden fiel. Nach geendigter Nie-
derschlagung des gelben Kalks, wurde die unzer-
legte grünlichte Flüssigkeit, mit der oben zurück-
gebliebenen, aus welcher sich kein Uransalpeter
mehr kristallisiren wollte, vermischt. Blankes
Eisen, mit dieser grünen Flüssigkeit bestrichen,
wurde alsbald mit einer Kupferrinde bedeckt.
Diese Erscheinung befremdete mich um so mehr,
da Klapproth bey seinen Untersuchungen des
derben Uranerzes kein Kupfer will gefunden haben,
ja selbst bey Gelegenheit als er durch kauftisches
Natron aus der schwarzen Abänderung der Pech-
blende einen grünlichten Niederschlag erhielt,
äuffert, dieses rühre nicht von Kupfergehalt her;
denn der Niederschlag theile dem ätzenden Ammo-
ni-

niac, mit welchem er übergossen worden, weder Farbe noch Gehalt mit. Ich kann und will nicht entscheiden, welche Umstände etwa verursacht haben, daß der Ammoniac Hrn. Klapproth keinen Kupfergehalt entdecken liefs. Noch weniger will ich behaupten, daß vielleicht durch ein anderes leichteres Mittel dieses Metall darzustellen war: allein was war denn also jener grüne Niederschlag, dessen er in seinem oben angeführten Werke. S. 208 §. 16 gedenkt, wenn es nicht Kupfer wäre. Ehe ich diesen Kupfergehalt fand, hatte schon Hr. Remler eben so in der Pechblende von Johann-Georgen-Stadt diesen gefunden. Endlich hat auch in einer Art derben Uranerz Hr. Tychsen zu Königsberg in Norwegen Kupfer gefunden, wie ich solches aus dessen Abhandlung: chemische Untersuchung eines Schwefel- Eisen- und Arsenik- haltigen Uranerzes, in Tromsdorffs Journal der Pharmacie 1798. I. Stük 121 - 134. ersehn. — Meine Absicht, bey Auflösung und Zerlegung der Pechblende, gieng anfänglich blos darauf, mir reinen Urankalk zu verschaffen, ich dachte keineswegs an eine genaue chemische Behandlung dieses Erzes, und eben deswegen verfuhr ich auch in Bestimmung des Gewichts sehr nachlässig. Nur jene Erscheinung, die mir den Kupfergehalt zu erkennen gab, bestimmte mich, wenigstens noch den grünen Rückstand etwas genauer zu zerlegen. Aus der mit reinem destillirten Wasser verdünnten grünen Auflösung fällete ich durch kohlenstoffsaures Natrum sämlichen Gehalt; ich erhielt 80 Gran

Gran wohlgetrockneten Niederschlag von hellgrüner Farbe. Um diesen zu zerlegen, verfuhr ich folgendermassen: ich lösete das Ganze in einer Quente reiner Schwefelsäure, die mit eben so viel reinem Wasser verdünnt war, auf, wodurch eine grünblaue Auflösung entstand. Zu dieser mit achtmal so viel Wasser verdünnten Auflösung setzte ich so lange eine Auflösung von kohlenstoffsauren Ammoniac als noch etwas gefällt wurde. Hierauf setzte ich noch mehr Ammoniacauflösung hinzu, um sämtlichen Kupferkalk wieder aufzulösen und dadurch von dem übrigen Gehalt zu befreyen. Der unaufgelöst gebliebene Kalk, sahe nach der Abspülung mit reinem Wasser noch etwas grünlicht aus. Ich behandelte ihn demnach noch so lange mit Ammoniac auf schon gedachte Weise, durch gelinde Digestion, bis er völlig weiss zurückblieb. Aus dieser letzten schwach blauen Auflösung, hatten sich, während der Ruhe der Nacht, ein weisser Kalk und einzelne feine Kriställchen abgesondert; diese letztern erregten meine Aufmerksamkeit besonders auf den rückbleibenden weissen Kalk. Anfangs glaubte ich, dieser Rückstand möchte bloße Erden enthalten: allein ich wurde eines andern belehret, als ich ihn mit noch mehr Ammoniac in gelinder Wärme behandelte und ihn bis zu 4 Gran Eisenkalk aufgelöst fand. Ich sonderte nun durch destillirten Essig, sowohl aus der letzten Auflösung als auch aus der Auflösung mit Kupfergehalt, diesen weissen Kalk, und fand, dass er wohlgetrocknet 24 Gran wog, und allen

Eigenschaften nach Zinkkalk war. Diese Absonderung durch Essigsäure aus einer Auflösung in Ammoniac, die zugleich Kupfer enthält, geht sehr leicht von statten: indem sie, wenn man behutsam hinzutröpfelt, den Zinkkalk zuerst rein fället, und selbst bey überflüssig zugesetzter Säure, der etwa gefällete Kupferkalk, sehr leicht und zuerst wieder aufgelöset wird. Zu der übergebliebenen Kupferauflösung setzte ich so lange Schwefelsäure, als etwas gefället wurde, und um die dreyfache Verbindung aus Schwefelsäure, Ammoniac und Kupfer zu zerlegen, setzte ich nun Natrum hinzu und rauchte die Mischung so lange während dem Sieden ab, als sich Ammoniac entwickelte. Durch dieses Verfahren erhielt ich 50 Gran wohlgetrockneten Kupferkalk. Diese 24 Gran Zinkkalk und 50 Gran Kupferkalk, waren in 12 Quenten derber Pechblende oder Uranerz enthalten. Während der Behandlung mit Salpetersäure hatte sich schon der größte Theil Eisen nebst dem Schwefel und der Bergart abgesondert. Wäre ich reichlicher mit derselben Art derben Uranerzes versehen gewesen, so hätte ich eine eigentliche genaue Analyse veranstaltet, so mußte ich mich aber begnügen, die Gegenwart des Kupfers und des Zinks gefunden und dargethan zu haben. Es ist zu wünschen, daß andere Scheidekünstler bey der Zerlegung des Uranerzes auf diese Substanzen besonders Rücksicht nehmen möchten, damit man künftighin zu entscheiden im Stande ist was wahr oder nicht wahr ist.

Urankalk reiner und Salpetersäure liefern eine reine gelbe Auflösung, aus welcher sich, wenn sie wohl gesättiget ist, nach nöthiger Abrauchung, bis zur syrupsähnlichen Flüssigkeit sehr langsam kleine prismatische rein gelbe Krystalle absondern. Diese Krystallen sind ihrer Gestalt, Farbe und Entstehen nach sehr verschieden von denen, die aus einer Auflösung des Uranerzes mit andern metallischen Substanzen vereinigt durch Salpetersäure entstehen. Hat man eine solche unreine Auflösung bis zu einer solchen obengedachten Consistenz gebracht, so schießen die Krystallen des Uransalpeter in grossen tafelartigen mehr oder weniger grüngelben Formen sehr schnell nach Erkaltung an: allein diese Krystallen verlieren schon einen Theil der grünen Farbe, wenn man sie so viel wie möglich von der mechanisch anhängenden Flüssigkeit zu befreien sucht. Ganz verlieren sie diese ins Grüne gehende Farbe, welche von anhängenden Kupfersalpeter herrührt, wenn man sie nochmals krystallisiren läßt.

31 reine rektificirte Salpetersäure von 1,250 specifiken Gewicht wird durch 80 Gran reinen kohlenstoffsauren Urankalk gesättiget. Urankalk reiner und reine rektifizirte Schwefelsäure, gaben mir wenn die Auflösung wohl gesättiget war nach gelinder Abdampfung bis zur Syrupsdicke, zweyerley angeschossene Krystallen: ein grosser Theil hatte sich in runde kugelartige Häufchen oder einzelne Krystallen

aus einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt entspringend, gebildet, diese einzeln Kriställchen hatten das Ansehn von Spieschen. Die grössere Menge hatte sich in regelmässigen mehr oder weniger einzeln stehenden Säulchen abgesondert und kamen mit denen von Klapproth und Andern beschriebenen überein. Diese Kristallification geht aber bey weitem schwieriger von statten als man nach den Beschreibungen anderer vermuthen sollte, wenn man aus der syrupsähnlichen Flüssigkeit regelmässige Kristallen erhalten will: vorzüglich wird zur Begünstigung derselben sehr langsame und ruhiges Verdunsten erfordert.

31 reine rectificirte Schwefelsäure von 1,812 spezifischen Gewicht lösete bis zur völligen Sättigung 175 Gran kohlenstoffsaures Uranium auf.

Diese beyden Salzverbindungen, der Uransal-
peter und der Uranvitriol, haben die so sonder-
bare Eigenschaft, selbst bey freyer Säure, das
Curcumäpapier, gleich den Alcalien, braun zu
tingiren, gemeinschaftlich. Versuche mit den andern uranhaltigen Salzen müssen lehren, ob diese Eigenschaft der ganzen Gattung der Uransalze, oder nur diesem oder noch einigen andern Arten zukommt. Diese Erfahrung schränkt den Gebrauch des Gilbwurzel-Papier schon etwas mehr ein, und muß unsre Aufmerksamkeit auch auf andre Salzverbindungen, in Absicht deren Wirkung auf gedachtes Papier lenken.

XII.

Ueber das vortheilhafteste Verfahren reine Phosphorsäure zu erhalten.

Dafs die Säuerung des reinen Phosphors selbst, die Bedingung sey, um ganz reine Phosphorsäure zu erhalten, wird schon hin und wieder in den neuern chemischen Handbüchern (siehe Trommsdorffs Lehrbuch der pharmaceutif. Experimental-Chemie 1796. p. 194-105.; Wiegels Handbuch der allgemeinen Chemie, zweyter Band, 1796. pag. 45; Hildebrands Anfangsgründe der Chemie, erster Band, pag. 315-317; Grens Grundrifs der Chemie, 2r Theil, 1797. pag. 15) gesagt; allein, welches das vortheilhafteste und leichteste Verfahren sey, reine Phosphorsäure zu bereiten, findet man nicht ausführlich angezeigt, und selbst durch gewisse vorgeschriebene Behandlungen wird die Phosphorsäure wieder mehr oder weniger verunreiniget, wenn sie es vorher auch noch nicht war. — Folgendes ist mein Verfahren, um allen Bedingungen einer zweckmäßigen Bereitung dieser Säure Gnüge zu leisten. Ich lege eine Unze in Stücken zerbrochenen Phosphor in ein sauberes flaches

Glasgefäß. Dieses Gefäß stelle ich dermaßen geneigt, daß die sich anhäufende faure Feuchtigkeit abfließen, und doch der Phosphor nicht in die sich sammelnde Flüssigkeit herabrollen kann, in Keller, und zwar an einen Ort, wo das Thermometer nur bis höchstens 50 Grad nach Fahrenheit zeigt. Durch diese Vorsicht verhindere ich das zu geschwinde Zerlegen des Phosphors und den daher entstehenden merklichen Verlust an Säure, der bey einer höhern Temperatur durch Verflüchtigung eines Theils Phosphor statt hat. — Das wohlbedeckteste Gefäß wird nun dem freywilligen Zerfließen überlassen, das in 14 Tagen oder 3 Wochen vollendet seyn wird. Von dieser angezeigten Quantität Phosphor erhielt ich zweymal ℥v und 2 bis 3 Drachmen phosphorigte mit Wasser verdünnte Säure. Zu dieser unvollkommenen Phosphorsäure schütte ich, wenn ich den dritten Theil Wasser vorher aus einer Retorte davon abgeschieden habe, 3 Unzen mäsig konzentrirte reine Salpetersäure, und bringe die Mischung zum Sieden, dadurch wird die phosphorigte Säure zu Phosphorsäure, und die salpeterigte oder unzerlegte Salpetersäure wird wieder abgeschieden. — Kommen keine Dämpfe von Salpetersäure mehr, so lasse ich das Feuer abgehen, und leere die in der Retorte zurückgebliebene noch mit Wasser verdünnte Phosphorsäure in ein abgewogenes Glas aus. In diesem Zustande lasse ich sie nun, und berechne durch Abdunstung und nachherige Schmelzung einer bestimmten geringen Quantität den wahren Gehalt an trockner Phosphorsäure in der Flüss.

Flüssigkeit, welche ich dann, um ein rundes Gehalts-Verhältniß herauszubringen, wenn es nöthig, noch mit etwas destillirtem Wasser verdünne, und mit dem wahren Gehalt an Phosphorsäure bemerkt, aufbewahre. Mehrmals habe ich von dieser Quantität Phosphor, ich mochte nun die ganze Portion abrauchen und schmelzen, oder nur durch einen Theil, den ich abrauchte, berechnen, 3II 3III bis gegen 3ß trockener glasartiger Phosphorsäure erhalten. — Man wird leicht einsehen, daß ich deswegen die Phosphorsäure, wenn ich sie rein behalten will, in flüssiger Gestalt aufbewahre, damit sie nicht beym Schmelzen, ja schon beym Eindicken mit Kiesel-erde von dem Gefäße, worinn das Abrauchen oder Schmelzen geschieht, verunreinigt werde.

Wenn man die zerflossene phosphorigte Säure, ohne vorher mit Salpetersäure behandelt zu haben, eindickt, so erhebt sich der noch nicht gefäuerte Theil Phosphor bey starker Hitze in Gestalt brennender Sternchen, die unzählig nach einander entstehen, bis die ganze Portion noch nicht gefäuerter Phosphor entweder verflüchtigt oder verbrennt ist. Dieses giebt im Dunkeln eine herrliche Erscheinung.

Herr Professor Trommsdorff in seinem Lehrbuch der pharmazevtischen Experimentalchemie pag. 196. 197. hält die durch Zerfließen des Phosphors schlechthin entstandene Flüssigkeit für reine flüssige Phosphorsäure. Es ist nicht zu ver-

muthen, dafs derselbe — was man jener Aeuffserung am angeführten Orte zufolge glauben könnte, die verschiedenen Zustände, in welchen sich der Phosphor mit dem Sauerstof befinden kann, und namentlich hier befindet, nicht kennen sollte. Man hat vielmehr, nach dessen übrigen Kenntnissen zu urtheilen, diese Unvollständigkeit und Kürze des Sazzes, wodurch er diese Flüssigkeit geradezu für reine flüssige Phosphorsäure erklärt, einer Eilfertigkeit zuzuschreiben.

XIII.

Ueber Phosphorsäure und reines Silber.

Nach der Angabe der chemischen Handbücher eines Wieglebs, Grens, Hildebrands und mehrerer, sollte die Phosphorsäure das reine Silber auf dem nassen Wege nicht auflösen, oder angreifen: allein zu meinem Schaden wurde ich das Gegentheil gewahr, als ich dieser Angabe zufolge die reine Phosphorsäure in einem Schmelztiegel von dem reinsten Silber, abdampfen und zusammenschmelzen lassen wollte. Schon da als noch lange nicht alle Feuchtigkeit verdampft, sondern die Säure noch eine Syrupskonsistenz hatte, griff sie den silbernen Tiegel sehr stark an,
und

und bot mir die sonderbare Erscheinung dar, daß sich die aufgelöst gewesenen Silbertheilchen größtentheils auf der Oberfläche der Flüssigkeit wieder absonderten. 3II Phosphorsäure, die ich in dem Tiegel behandelte, hatten doch einen Scrupel Silber davon aufgelöst und abgefondert. In verdünntem Zustande scheint diese Säure allerdings das metallische Silber nicht anzugreifen: allein dieses sollte doch in chemischen Handbüchern genau bemerkt seyn, damit man nicht oft ohne Noth Schaden leidet, wenn man solchen Erfahrungen zufolge arbeitet. Durch salzigtsauren Ammoniac wird das Silber größtentheils wieder abgeschieden bis auf eine geringe Portion Hornsilber, die in der freyen Phosphorsäure aufgelöst bleibt.

XIV.

Ueber das kürzeste Verfahren, chemisch reine Tonerde darzustellen, nebst Bemerkungen über einige Eigenschaften derselben.

Wenn man nach den Vorschriften einiger chemischer Handbücher urtheilen wollte; so wäre die Verfertigung einer chemisch reinen Tonerde mit wenigen Schwierigkeiten verknüpft: ganz anders verhält sich aber die Sache, wenn man die nach jenen Vorschriften erhaltene Tonerde genau prüft; man findet alsdann, daß diese Erde die Schwefelsäure so fest an sich hält, daß es fast unmöglich ist, sie durch noch so oft wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser, davon zu befreyen. Ich kochte aus dem Alaun, durch kohlenstoffsaures Minerallaugensalz, frisch niedergeschlagene Tonerde 6mal mit 30mal so viel destillirtem Wasser aus — ohne aber meinen Zweck, die Erde von der anhängenden Schwefelsäure völlig zu befreyen, dadurch erreichen zu können; denn als ich eine kleine Portion davon in einer reinen Säure auflösete, so wurde dennoch durch eine

eine Auflösung von salzsaurer Schwererde, Schwerspath erzeugt, und dadurch die Gegenwart der Schwefelsäure bewiesen. Außerdem dafs die Tonerde, einen sehr grofsen Raum einnimmt, indem sie frischgefällt ihrer Natur nach eine grofse Portion Flüssigkeit, gleichsam verkörpert, und dadurch eine Gallerte bildet, die nur durch Fleifs und Mühe mit dem Wasser zu vermengen ist; so scheint auch von Natur die Tonerde die Schwefelsäure sehr hartnäckig und fest an sich zu halten, und dadurch die Auslaugung durch Wasser unmöglich zu machen. — Mit diesen Eigenschaften der Tonerde bekannt, haben auch schon verschiedene Scheidekünstler es für nöthig erachtet, eine bequemere und sichere Methode ausfindig zu machen, um reine Tonerde darzustellen. — Etliche schlugen das Auskochen der Tonerde mit einer schwachen alkalischen Lauge vor, um die Schwefelsäure zu entfernen; allein diese Methode ist keinesweges praktisch und anwendbar. — Richter schlägt eine Methode in einem seiner Hefte: über die neuern Gegenstände der Chemie, vor, die Tonerde von Schwefelsäure zu befreyen, die darin besteht: die gefällte Tonerde wieder in kaustischer Lauge aufzulösen, dann durch Salzsäure, (nach Gren, salzigte Säure) wieder zu fällen und auszufüfsen, und so weiter. So sinnreich nun auch dieses Verfahren ausgedacht ist, so wenig Vortheilhaftes und Praktisches wird ein jeder darin finden, der es liest, besonders wenn etwa noch ein kurzes und vortheilhaftes Verfahren, diese Reinigung zu bezwecken, ausfindig zu machen

chen wäre. Folgendermaßen habe ich diesen Zweck, reine Tonerde darzustellen, erreicht: Ich fällte ein Pfund reinen Alaun auf die gewöhnliche Weise durch kohlenstoffsaures Mineral-Laugenfalz; hierauf presste ich den Niederschlag in einem saubern leinenen Beutel wohl aus, liefs ihn noch zweymal mit zwanzigmal so viel destillirtem Wasser, jedesmal eine halbe Stunde auskochen, und jedesmal wohl auspressen, wodurch die grösste Menge der noch anhängenden Schwefelsäure schon fortgenommen wurde. — Diese also behandelte Erde liefs ich nun mit einem Pfunde destillirten Wasser, auseinandergeschüttelt, kochen, und tröpfelte während diesem mittelmäßig starke Salpetersäure, bis zur völligen Auflösung hinzu — wozu ich 12 Unzen käuflich-starke Salpetersäure anwenden mußte, ehe durch einstündiges Sieden das Ganze aufgelöst wurde. Diese filtrirte Auflösung zerlegte ich wieder durch gedachtes Laugenfalz, und sonderte die salzige Flüssigkeit durch das Auspressen davon ab, wodurch ich dann, nachdem ich die Erde noch zweyhöchstens dreymal mit destillirtem oder Regenwasser ausgefüßt hatte, dieselbe völlig rein von Schwefelsäure erhielt. — Von dieser Menge Alaun erhielt ich durch diese Behandlung zwey Unzen an der Luft und nachgehends durch gelinde Wärme getrocknete Tonerde. Durch einstündiges Rothglühen verlor diese Erde noch 0,28 am Gewicht, folglich blieben noch etwas weniger als eine und eine halbe Unze reine Tonerde, als in einem Pfunde Alaun enthalten, übrig, wel-

elches mit den Berechnungen mehrerer Scheidekünstler, als: eines Bergmann, Kirwan nicht übereintrifft; ersterer giebt 0, 18 reine Tonerde, und letzterer 0, 29 dergleichen im kristallisirten Alaun an; welches nach der ersten Angabe etwas weniger als den fünften und nach der zweyten, etwas weniger als $\frac{3}{10}$ Theile, nach meiner Erfahrung aber an reiner wasserfreier Tonerde, nur gegen den ersten Theil beträgt.

Die wohlgetrocknete ungeglühete Tonerde war sehr leicht und locker, und quoll mit Wasser in Berührung gebracht, noch sehr stark auf; allein dieser Eigenschaften ungeachtet, brausete sie keinesweges mit Säuren, während dem sie aufgelöset wurde.

Die ausgeglühete Tonerde hatte zwar mit dem Verlust an Feuchtigkeit, die Eigenschaft mit Wasser aufzuquellen, verloren; allein, gegen meine Erwartung, war sie weit leichter und lockerer geworden denn vorher, so daß sie durch dieses Ansehen von keiner der übrigen Erden zu unterscheiden war.

Die Auflösung der ungeglühten Tonerde in konzentrirter Salpetersäure, geht gegen die in andern Säuren, sehr langsam von statten; denn selbst bey Säureüberfluß erfordert die Mischung gegen $\frac{1}{4}$ stündiges Sieden, ehe die Auflösung vollendet ist und die Flüssigkeit klar wird.

Aber

Aber noch weit widerspenstiger als die nichtgeglühete zeigt sich die geglühete Tonerde bey der Auflösung durch konzentrirte Salpetersäure, welches man wegen ihrer vorzüglichen Lockerkeit nicht vermuthen sollte; denn eine und eine halbe Unze Salpetersäure von 1,250 spezifiken Gewicht, war nicht im Stande 50 Gran davon völlig aufzulösen, ungeachtet die Mischung beständig siedete und verdampfte. — So gering die Wirkung der Salpetersäure selbst siedend auf diese geglühete Erde ist, so zeigt sie aber ohne Siedhizze fast gar keine Wirkung auf dieselbe. — Man muß auch wegen des Aufstossens und Erschütterns der sich zum Boden des Gefäßes sezzenden geglühten Tonerde, die Mischung, aus dieser und der Salpetersäure, während dem Sieden beständig schütteln; denn ohne diese Vorsicht würde die grösste Menge verloren gehen.

Um mich zu überzeugen, in welchem Verhältniß die reine Tonerde, in der zur staubigten Trockne gebrachten salpetersauren Tonerde befindlich sey; so lösete ich 100 Gran davon in einer hinlänglichen Menge destillirten Wasser auf, und schlug die Tonerde daraus, durch kohlensauren Ammoniac nieder; die mit aller Behutsamkeit, wohlausgefüßte, genau gesammlete und geglühete Tonerde, wog genau 22 Gran. In 100 Theilen auf das äußerste getrocknete salpetersaure Tonerde, sind demnach 0,22 trockne geglühete Tonerde und 0,78 der konzentrirtesten Salpetersäure enthalten.

Da

Da die chemischen Handbücher, in Betreff der Verwandtschaft der Kohlenstoffäure mit der Tonerde, sehr verschiedener Meynung sind; indem das eine die Verwandtschaft damit annimmt und behauptet, während dem das andere dieselbe verwirft und läugnet: so versuchte ich es, mich wo möglich, von der Wahrheit des einen oder des andern Vorgeben zu überzeugen. — Ich hatte zwar schon die Erfahrung gemacht, daß die konzentrirte Salpetersäure, während der Auflösung, der reinen ungeglühten Tonerde, keine Luftentwicklung verursacht; allein in Betracht, daß die Auflösung in dieser Säure sehr langsam von staten geht, folglich die etwa dabey befindliche geringe Menge Kohlenstoffäure unbemerkt entweichen könne; so blieb mir noch ein großer Zweifel über diese Sache übrig, und ich beschloß daher, die Wahrheit auf einem andern Wege zu suchen. Ich nahm in dieser Absicht, mit doppelt so viel destillirtem Wasser verdünnte, rektificirte Schwefelsäure, erhitzte die Säure bis zum Sieden, und schüttete nun etwas reine Tonerde hinzu: es erfolgte jetzt ein Aufwallen, das ich anfänglich für Entweichung der Kohlenstoffäure hielt, hernachmals aber fand, daß es die aus der Erde entweichende atmosphärische Luft sey, die dieses Aufwallen hervorbrachte. — Zur bessern Ueberzeugung wiederholte ich diesen Versuch folgendermaßen: ich vermischte 3II reine Schwefelsäure mit eben so viel destillirtem Wasser, und setzte nun 25 Gran reine, ungeglühte Tonerde hinzu; die Mischung erhitzte sich hierdurch sehr
und

und schien etwas aufzuschäumen, so daß ich beynahe auf eine Entweichung von Kohlenstoffsäure geschlossen hätte, und dieses wäre um so verzeihlicher gewesen; weil nach erfolgter Auflösung 3 Gran von der vorher genau gewogenen Mischung verloren gegangen waren. — Da ich dieser Operation nicht trauete, so wiederholte ich sie nochmals folgendermaßen: zu derselbigen Portion verdünnter Säuren mischte ich die Erde erst nach einigem Erkalten hinzu, und erwärmte die Mischung hernachmals etwas, doch nur so, daß ich wegen GröÙe des Glases, solches beständig mit den Fingern geschlossen halten konnte; nach vollbrachter Erwärmung und einigem Umschütteln hatte sich alles klar aufgelöst, ohne daß ich die mindeste Entweichung von Kohlenstoffsäure, weder durch Aufbrausen noch durch sonst etwas bemerken konnte. Das Gefäß samt Inhalt hatte noch keinen halben Gran verloren, und dieser Verlust ist doch wohl nur eine Feuchtigkeits-Entweichung, oder dem zuzuschreiben, was sich an die Fingerspitze, womit das Gefäß verschlossen wurde, setzte. Aus diesen wiederholt angestellten Versuchen, und den nämlichen erhaltenen Resultaten, läßt sich doch wohl nun der Schluss machen: reine wohl getrocknete nicht gegläuhete Alaunerde enthält keine Kohlenstoffsäure. Möglich bleibt es freilich noch immer, daß wenn die Tonerde nicht wohlausgefüßt und nur an der Luft getrocknet wird — wodurch sie $\frac{1}{4}$ Feuchtigkeit beynahe mehr enthält — sie etwas Kohlenstoffsäure enthalten kann, allein höchstwahrschein-

scheinlich nur mechanisch anhängend; denn da kann sie doch wohl nicht für chemisch gebunden gehalten werden, wenn sie — wie bey meiner Trocknung — bey einer Hitze getrocknet wird, die noch nicht 80 Grad nach Reaumur erreichte und entweicht ohne eine Spur zurückzulassen.

Die erhaltene schwefelsaure Tonerde in obiger Mischung gerann, nach dem Erkalten, zu einem Salzklumpen, der aus vielen sternartig zusammengesetzten Kristallchen bestund, und durch geringe Erwärmung wieder zerfloß.

XV.

Bemerkungen, gemacht bey Gelegenheit einiger Versuche über die Reinigung der blausauren Salze vom Eisen.

Im Laufe meiner Versuche, reine, von Eisen freye, blausaure Salze möglichst wohlfeil darzustellen, hatte ich Gelegenheit, manche artige Erscheinung zu sehen und Beobachtungen zu machen, von denen ich nur einige der merkwürdigsten hier anführe; da die übrigen — wenn sie erst vollständig sind, einer andern Schrift vorbehalten bleiben. —

Beinahe könnte man glauben, daß sich über Blausäure, blausaures Eisen, und über die andern Verbindungen der Blausäure mit Erden, Kalien und Metalle, nichts bedeutendes mehr sagen ließe; nachdem seit Diefsbach und Dippels, der Erfinder des Berlinerblau's, Zeiten bis jetzt, so viele Chemiker sich mit Untersuchung der Natur dieser Säure, und ihrer Verbindungen beschäftigt haben, unter denen ich nur einen Maquer, Bergmann, Scheele, Westrumb, Gadolín, Wiegleb, Bertholet, Fourcroy, Lowitz, Klapproth, Stucke, Girtanner, Landriani, Scopoli, Vauquelin, Schrader und Clouet nennen will; allein, daß doch noch ferneren Untersuchungen dieses Stoffes und seiner Verbindungen Raum gelassen sey, beweisen erstlich die neuerdings gemachten Versuche Vauquelines und Schraders, die selbst die Versuche, beynahe aller ihrer Vorgänger darin übertreffen, daß sie die Bestandtheile der Blausäure beynahe ungezweifelt zu erkennen geben, und sie direkt zusammensetzen lehren, und dadurch Clouets schon vor einigen Jahren gemachten Versuche, nach welchen derselbe Blausäure erzeugte, als er Ammoniac durch eine glühende porzellane Röhre, die mit Kohlenpulver gefällt war, streichen ließ — auf das vollkommenste bestätigen; zweytens meine noch folgenden jetzt zu erzählenden Erfahrungen.

Unter den mancherley Versuchen, die Blausäure auf eine vortheilhafte Art, von Eisen frey, mit

mit Alkalien zu verbinden, verfolgte ich auch den Gedanken, ob etwa durch Verbindung der Blausäuren mit andern Metallen und nachheriger Behandlung mit Alkalien, die Reinigung von Eisen zu bewerkstelligen sey, wie solches auch schon Scheele mit Queksilber zu bewerkstelligen versuchte.

Ob nun schon die Absicht meiner Arbeit durch die veranstaltete Verbindung des Bleies mit der Blausäure — die Reinigung von Eisen nicht erlangt wurde; so lernte ich doch bey dieser Gelegenheit an diesem blausauren Bley eine Eigenschaft kennen, die mich eben so sehr überraschte, als sie mir neu war, da ich in keinem der chemischen Handbücher solche angeführt fand: — Sie ist die Leichtzerlegbarkeit, und damit begleitete Entzündbarkeit dieses Products, welche letztere unter sonst günstigen Umständen, selbst statt findet, wenn es noch feucht ist, und die ich zu meinem Schaden durch den Verlust einer ansehnlichen Menge derselben erfuhr, als ich es trocknen wollte.

In der Folge machte ich zwar die Erfahrung, daß das blausaure Bley sich nicht immer so leicht entzündet, wie bisweilen unter günstigen Umständen; jedoch entzündete es sich mehrentheils noch eher als es die Hitze des Siedpunktes von heißem Wasser erreichte. — In Folgenden ist die Erzählung des Actus dieser Entdeckung enthalten. Ich verfertigte mir blausau-

res Bley, zu schon mehrbemercktem Zweck, indem ich essigfaures Bley durch schon ziemlich reines blaufaures Kali zerlegte. Den bestens ausgefüßten Niederschlag trocknete ich auf einem Filtro von weißem Druckpapier, indem ich es in einer Porzellanschale über einige Kohlen stellte; noch war das Product größtentheils feucht; blos am Rande war es etwas trocken; im Augenblick fieng diese etwas trockne Portion an zu brennen, ohne dafs vorher das Papier brenzlicht konnte wahrgenommen werden. Die Hitze theilte sich so schnell mit, dafs ich fast nichts davon zu retten in Stande war; das Papier brannte mit einer lebhaften Flamme, und die noch dampfende feuchte Masse, war beynahe in derselben Zeit entglümt und in dunkelglühend, und wenn ich es schon einige Augenblicke der Luft entzog, und dann derselben wieder freyen Zutritt verstattete, so begann die Zerstörung und Entglümmung des noch unzerstörten warmen Products, von neuem, und liefs röthlichen Bleykalk in welchen hin und wieder einige Metallkörner eingesprengt waren, zurück. — Während dieser Zerlegung durch das Verbrennen, entwickelten sich eine außerordentliche Menge Dämpfe von Ammoniac und Wasser — In dem Rückstande konnte ich keine Spur Phosphorsäure entdecken. — Und dieses bestätigt um so mehr Hrn Bergrath Scherers Meinung, die er aus vielen analytischen und synthetischen Versuchen über die Blausäure, die er in seinen Nachträgen zu den Grundzügen der neuern chemischen Theo-

Theorie, von 511. bis 517. anführt — zieht, daß die Blaufäure kein Phosphor als Bestandtheil enthalte, als es gewiß ist, daß durch Vauquelins, Schraders und meine Versuche bewiesen ist, daß aus Kohle und Ammoniac Blaufäure erzeugt werden kann, ohne das nur in mindesten hierbey Phosphor ins Spiel kömmt. — Da nun an der Aechtheit der Versuche eines verdienstvollen Westrumb und mehrerer nicht zu zweifeln steht, denen ihre Arbeiten Phosphor oder Phosphorsäure als in der Blaufäure enthalten, geliefert haben: so bleibt, da beyde Erfahrungen der Wahrheit gemäß zu seyn scheinen, nichts anders übrig, um diesen Widerspruch zu heben, als anzunehmen: daß der Phosphor oder dessen Säure, erst während der Abscheidungsoperation erzeugt werde: woraus denn folgt, das derselbe die Bestandtheile der Blaufäure, nur vielleicht in einem andern Verhältnisse enthält, und daß der Sauerstoff etwa die ganze Bildung verursacht. Und sonach würden diese Gegenstände sehr erhellet und verschiedene Operationen sehr deutlich erklärt, welche statt haben, wenn diese Stoffe, die Bestandtheile von Ammoniac, Phosphor und Blaufäure ausmachen, zugegen sind, und die Muthmasung, daß der Phosphor in thierischen Körper, durch Fäulniß zur Erzeugung des Ammoniacs seine Bestandtheile hergebe, wäre denn zur Gewißheit gebracht. — Daß die Erzeugung des Phosphors und dessen Säure von dem Sauerstoff herrühren können, wird um so wahrscheinlicher, je aufmerkfamer man erwägt, daß die Phosphorsäure

erst dann aus der Blaufäure darzustellen ist, wenn die solche enthaltende Verbindungen mit Säuren, und nach Hrn Westrumb's Methode mit Salpeterfäure behandelt werden. — Sollte etwa der Unterschied zwischen Ammoniac, Phosphor und Blaufäure, darin bestehen, daß der Ammoniac Wasser- und Stickstoff, die Blaufäure Stickstoff- und Wasserstoff mit Kohlen- und Sauerstoff, und der Phosphor - Stickstoff, Wasserstoff und mehr Kohlenstoff enthält, als die Blaufäure oder deren Radicale; nach den mehresten angeführten Erfahrungen ist dieses mehr denn wahrscheinlich.

Um mich doch genau zu belehren, welche Hitze das blaufaure Bley nöthig habe, um nothwendigerweise zerlegt zu werden und zu glimmen, da nach verschiedenen noch nicht genau bestimmten Umständen, es bald eher bald später diese Erscheinungen darbietet; so schüttete ich, um diesen Grad zu beobachten, 10 Gran davon in ein langes Gläschen, erhitzte dieses zwischen Kohlen, und nahm bisweilen während dem Erhitzens etwas heraus, wodurch ich denn fand, daß, sobald der weiße Kalk durch das Erhitzen gelb wurde, er an der Luft entglimmte und zerlegt wurde,

Welches ist denn nun aber der Grund dieser sonderbaren Erscheinungen bey der Erhitzung des blaufauren Bleyes? — Liefse sich die Sache nicht folgendermassen erklären? — Angenommen, daß die Bestandtheile der Blaufäure, Stick-

Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff mit wenigem Sauerstoff sind, und der Bleykalk aus Blei und Sauerstoff besteht, so bleiben, wie die Erfahrung lehrt, bey der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Blausäure und Bleykalk vereinigt und unzerlegt; es bleiben ferner unzerlegt die Blausäure und der Bleykalk jedes für sich durch Hitze behandelt: allein man erhitze diese zu einem Ganzen vereinigten Stoffe, dermassen, daß ein Theil Sauerstoff des Bleykalks entweichen kann; so wird sich auf einmal die Sache ganz anders verhalten, dieser Theil Sauerstoff vereinige sich nun mit einer Portion Wasserstoff oder Kohlenstoff, und die vorher innige Vereinigung der Stoffe hört auf, es entstehen neue Mischungen: ein Theil Wasserstoff und Stickstoff bilden Ammoniac, ein anderer Theil Wasserstoff bildet mit einer Portion Sauerstoff Wasser, und die Kohle bildet Kohlenstoffsäure mit dem Sauerstoff der umgebenden Luft oder eines Theils des Bleykalks; ein Theil Bleykalk wird durch den Verlust von Sauerstoff in einen andern Zustand versetzt, und selbst zum Theil zu metallischem Blei hergestellt. So weit wäre nun die Zerlegung erklärt: allein wodurch entsteht das Glühen und Glimmen der Masse? vermuthlich reicht der Bleykalk bey diesem Grad, der Hitze der zur Entzündung erforderlich ist, nicht so viel Sauerstoff dar, als nöthig ist, um den Kohlenstoff der Blausäure in Kohlenstoffsäure zu verwandeln; die Kohle oder der Kohlenstoff aber zerlegt ein Theil Luft der umgebenden Athmosphäre, und daher das Glühen und

Glimmen? So weit mein Versuch, eine genügende Erklärung dieser Erscheinung zu geben.

— Bekanntlich entzündet sich und glimmt blaufaures Eisen auch, wenn man es erhitzt: allein nicht bey einem solchen geringen Feuergrad, als das blaufaure Bley, und das wahrscheinlich aus keinem andern Grunde als dem; weil sich die Portion Sauerstoff, die den ersten Stofs zu der Zerlegung und Mischungsveränderung der Stoffe geben muß, nicht so leicht von Eisen trennt als von Bley.

Eine andere merkwürdige — so viel mir bewußt — noch nicht bekannte Erscheinung sahe ich, als ich den Vorschlag des Hrn Verfasser Hildebrandts, reines, von Eisen freyes blaufaures Salz zu fertigen, den er in den chemischen Annalen 1798 erstes Stücks 19 bis 25 angiebt, prüfen wollte. — Ich nahm in dieser Absicht 8 Unzen gemeines ziemlich feines Berlinerblau und extrahirte durch ein und eine halbe Unze kauftisches Laugensalz die Blaufäure. — Zu dieser Blutlauge, die bis zu ungefähr 12 Unzen filtrirt und abgedunstet wurde, setzte ich 9 Quentchen konzentrirte, von schweflichter Säure befreiete Schwefelsäure mit zweymal so viel Wasser verdünnt. — Bey ganz gelinden Feuer zog ich nun $\frac{2}{3}$ davon aus einer Retorte über. Anfänglich gieng die Flüssigkeit wasserhelle über und es verbreitete sich trotz der gut verwahrten Gefäße, jener die Blaufäure charakterisirende stehende Geruch nach bittern Mandeln. Gegen das Ende der Destillation wurde die Flüssigkeit in der Vorlage
milch-

milchweiß, und an den Seiten des vorliegenden Ballons hatte sich etwas in Gestalt eines weissen Pulvers abgesetzt, welches durch Umschütteln der Flüssigkeit verschwand und die milchähnliche Beschaffenheit vermehren half. Mit Kali etwas von dieser Flüssigkeit vermischt wurde Eisenauflösung blau gefällt. — Die zuerst übergegangene $\frac{2}{3}$ Flüssigkeit entfernte ich aus der Vorlage, und legte hierauf letztere wieder vor. — Durch fernere fortgesetzte Destillation, erhielt ich noch ein ziemlich stark nach Blausäure riechendes, helles Destillat: allein zu meiner Verwunderung, fällte dieses mit Kali versetzt die Eisenauflösung nicht in mindesten blau, ja es trübte sie auch nicht in mindesten, sondern mit oder ohne Kali veränderte es das in destillirtem Wasser aufgelöste salzsaure und schwefelsaure Eisen dunkelorange-roth. — Obige, durch die erste Destillation erhaltene milchähnliche Flüssigkeit rektifizierte ich nochmals: wodurch sowohl das in der Vorlage als in der Retorte befindliche die milchähnliche Gestalt verlor. — Die von dieser Rektifikation in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, zog ich für sich ab, und als ich sie auf Eisenauflösung prüfete, so färbte sie diese auch dunkelorange-roth.

Um die Verbindung der, in der durch die erste Rektifikation erhaltene Flüssigkeit enthaltenen Blausäure mit Kali zu bewirken, so schüttete ich nach und nach in dieselbe 3 Quentchen reines, in destillirtem Wasser aufgelöstes Kali, welche

Quantität mir zur Sättigung der in der Flüssigkeit enthaltenen Blausäure genug zu seyn schien. — Ich rauchte diese Flüssigkeit bis zum 3ten Theil bey gelindem Feuer ab, und setzte hierauf 2 Theile Alkohol hinzu: allein ich konnte durch diese Operation nicht die mindeste Absonderung von blausaurem Salze gewahr werden.

Jetzt zog ich, durch Destillation aus einer Retorte, den Weingeist wieder davon ab, und siehe der Rückstand, der das blausaure Kali enthalten sollte, hatte die Eigenschaft, Eisen blau zu färben, verloren: sie färbte wie die andern Flüssigkeiten die Eisenauflösung dunkelorange-roth. — Eine eben solche Eigenschaft habende Flüssigkeit erhielt ich, als ich nach Vauquelins Angabe Blausäure aus Kohle, Ammoniac und dergleichen zusammenzusetzen wollte, und mir aber der Versuch anfänglich nicht gelang.

Was ist nun aber der Grund dieser sonderbaren Erscheinungen die auf Zerlegung der Blausäure hindeuten? In welchem Zustande könnte sich wohl hier die Blausäure befinden? Dieses sind die Fragen, die sich mir aufdrangen, die sich einem jeden aufdringen müssen. — Dafs auf jeden Fall hier eine Veränderung des Bestandtheile-Verhältnisses der Blausäure statt finde, und der Grund dieser Erscheinungen sey, ist wohl gewifs; welcher Stoff es aber sey, der dabey vermindert oder vermehrt wird, um dieses bestimmt beantworten zu können, dazu gehören noch

noch sehr viele Versuche, und diese werden alsdann die zweyte Frage — in welchem Zustande sich hier die Blausäure befinde — beantworten können. — Sollte wohl Entweichung oder Mangel eines Theils Sauerstoffs, der Grund dieser Veränderung der Blausäure seyn? Nicht ganz unwahrscheinlich, dünkt mir diese Vermuthung zu seyn, besonders wenn man bemerkt, daß die Flüssigkeit, die das blausaure Kali enthielt, nach der Vermischung mit akoholisirtem Weingeist, und wieder erfolgter Absonderung des letztern durch die Destillation, die Eigenschaft Eisen blau zu färben, ganz verloren hatte, und bekanntlich Alkohol auch andern Säuren einen Theil Sauerstoff zu entziehen im Stande ist: doch muß es hierbey wohl noch auf verschiedene Nebenumstände ankommen, wenn dieses bey dem blausauren Kali erfolgen soll; indem ich mehrmals Alkohol über solches abzog, allein solches nicht so verändert sahe.

So viel hiervon von diesen Versuchen, als genug ist, um diese merkwürdige Erfahrung im Zusammenhange zu erzählen, und eine Vermuthung darüber wagen zu können,

Man wird wohl ohne meine Erinnerung einsehen, daß dieses Bruchstück von Erfahrungen über die Blausäure und deren Verbindungen, keines weges dazu bestimmt ist, um etwas für oder wieder Herrn Professor Hildebrandts Methode sagen zu wollen.

Mit

Mit Vergnügen würde ich in Erfahrung bringen, wenn andere Chemiker, auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht, dieselbe auch fähen und dadurch die Sache weiter verfolgt würde.

XVI.

Bemerkungen, gemacht bey Gelegenheit der Verbindung des kohlenstoffsauren Ammoniacs mit dem metallischen Kupfer und über ein dabey gefundenes räthselhaftes Product.

Um die Verbindung des kohlenstoffsauren Ammoniacs mit dem Kupfer zu bewerkstelligen, so nahm ich 2 Unzen kohlenstoffsaures Ammoniac, löfete es in 6mal so viel Wasser auf, und digerirte es mit einer Unze Kupferfeile einige Wochen unter abwechselndem Umschütteln und gelindem Erwärmen, wodurch sich 5 Quentchen vom letztern aufgelöset hatten. Nachdem ich die Kupferauflösung filtriret hatte, so suchte ich durch Abziehn aus einer Retorte, so wohl das freye dabey

bey befindliche Ammoniac abzufondern, als auch hiedurch zugleich die Auflösung abzdunsten und zum krySTALLISIREN geschickt zu machen. — Als man bey nahe kein freyes Ammoniac mehr überzugehn bemerken konnte, fieng die Auflösung zufälliger Weise — gegen meine Meynung, an zu sieden, welches zwar nur einige Minuten dauerte; allein doch bewirkte, daß die vor dem Sieden noch undurchsichtige saphirblau aussehende Lauge, sich sehr schnell zersezte: der grösste Theil des Kupfers war in Gestalt, schmuzzig blaugrüner Rinden zu Boden gefallen, und die noch übrig gebliebene Flüssigkeit war kaum noch etwas merklich blau gefärbt. Diese Erscheinung mußte mir natürlicherweise sehr unerwartet vorkommen. — Ich versuchte sie mir zu erklären, so gut als ich konnte: entweder, dachte ich, muß die Verbindung des Ammoniacs mit dem Kupfer, eine gute Portion freyes Ammoniac haben, damit das Kupfer aufgelöst bleiben kann, und dieser Antheil freyes Ammoniac ist nun plötzlich durch das Sieden entwichen, und hat dadurch jene Erscheinung der Absonderung des Kupfergehalts veranlaßt, oder aber es ist etwa durch das Sieden die Verbindung, durch das Zerlegen eines Theils Ammoniac, gestört worden.

Mangel an Flüssigkeit konnte am allerwenigsten als Ursache der Fällung des Kupfers angesehen werden, weil noch viel davon zugegen; allein kaum merklich gefärbt war, da doch nach

Ver-

Verhältniß die Auflösung eben so viel Kupfer enthalten mußte, als vorher, wenn nicht eine andere Ursache, die Abscheidung desselben bewirkt hätte.

Um mich zu überzeugen, ob der niedergefallene Kupferkalk bloß eine Verbindung des Ammoniaks mit Kupfer sey, und ob er sich in mehrerem freyen kohlenstoffsauren Ammoniac wieder auflösete; oder ob noch eine andere Verbindung des Kupfers mit irgend einem Stoffe dabey sey, davon suchte ich mich durch folgende Versuche zu überzeugen: — Ich behandelte etwas vom gedachten Kupferniederschlag im Tiegel mit Glühfeuer: anfänglich entwickelte sich etwas Ammoniac, nachher ein luftiger Stof, der das Feuer zu verlöschen schien, das durch ein brennendes Hölzchen oder Papier ihm genähert wurde: Der Rückstand war kohlschwarz, lösete sich in Ammoniac äußerst schwer, in Salpetersäure hingegen sehr leicht auf. — Etwas von dieser schmuzzig graugrünen Rinde des Kupferniederschlags mit reinem Kali gerieben, gab schon ohne Wärme den Ammoniacgehalt zu erkennen, und der ausgeföfste Kupferkalk, hatte ein schönes hellblaugrünes Ansehen. Den Rest des niedergefallenen ammoniachaltigen Kupfers vermischte ich mit 2 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac, wodurch es bis auf 2 Quentchen nach vorhergegangener Digestion von einigen Tagen, aufgelöset wurde; folglich sich 2 Drittheile des Ganzen — indem der Rest noch über 6 Quentchen betrug; aufgelöset

löset hatten. — Der zu Pulver geriebene grau-
 grüne Rückstand, wurde aufs Neue mit 2 Quent-
 chen kohlenstoffsauren Ammoniac eine zeitlang
 gerieben, mit einigen Unzen Wasser übergossen
 und in gelinde Wärme gesetzt. — Nach veran-
 stalteter 14 tägiger Digestion, hatte sich vom
 Rückstande, nach gehöriger Trocknung und Wä-
 gung nur 3 Gran aufgelöset, und die Flüssigkeit
 war unbedeutender blau gefärbt. — Um mich zu
 überzeugen, wie weit die Schwerauflöslichkeit des
 Rückstandes gieng, so rieb ich denselben aufs
 Neue mit 1 Quentchen kohlenstoffsauren Ammo-
 niac und einigen Unzen Wasser, und setzte es
 nur 4 Tage in Digestion. Die Flüssigkeit war
 verhältnißmässig weit concentrirter blau, als die
 Vorige, und der unaufgelöst gebliebene Kalk
 oder Niederschlag, hatte sich aus dem graugrü-
 nen wieder ins Kupfergrüne verwandelt, und
 wog nach dem Trocknen 1 Scrupel weniger,
 nämlich 1 Quentchen und 2 Scrupel. — Ich
 hatte mir vorgenommen, den etwa zurückblei-
 benden schwerauflöslichen Kalk, in Absicht
 seiner Mischung zu prüfen: allein zu meiner
 Verwunderung, sahe ich, bey zuletzt angeführter
 Behandlung mit 1 Quentchen Ammoniac, grös-
 tentheils verschwinden; denn durch eine nochma-
 lige 8 tägige Digestion mit 2 Quentchen kohlenstof-
 fauren Ammoniac und 3 Unzen Wasser, hatte
 sich der Kupferkalk bis zu einem Quentchen,
 das zurückblieb, aufgelöset. Während dieser lez-
 tern Vermischung des Kupferkalks mit dem Am-
 moniac, nahm die Mischung sehr schnell ein dun-
 kel-

kelblaues Ansehn an, und schien auch dadurch die wieder erlangte Leichtauflöslichkeit im kohlenstoffsauren Ammoniac zu erkennen zu geben. — Zu dem noch zurückgebliebenen Kupferkalke setzte ich wieder 2 Quentchen Ammoniac mit 3 Unzen destillirten Wasser, und digerirte die Mischung wie das vorigemal. Nach vollendeter Digestion blieb 1 Scrupel und 3 Gran Rückstand, der sich durch nochmalige Behandlung mit 1 Quentchen kohlenstoffsauren Ammoniac, bis auf einige Gran nichtmetallische Erde völlig auflösete. — 10 Quentchen oder beynahe 2 Drittheile, des vorher zur Auflösung des Kupfers angewendeten kohlenstoffsauren Ammoniacs, waren also nöthig, um den aus der Auflösung des Ammoniacs niedergefallenen Kalk, wieder leicht auflöslich zu machen, und aufzulösen. Das kohlenstoffsaure Ammoniac scheint den wieder leicht auflöslich gewordenen Kalk, alsdenn in dem Verhältniß von 3:1 aufzulösen, oder 3 Theile dieses Ammoniacs sind im Stande, 1 Theil von mehrbefagtem Kupferkalke aufzulösen. — Aufser diesen erhellet aus diesen Versuchen, daß bey unserm Niederschlag zweyerley verschiedene enthalten seyn möchten: Kupfer noch in Verbindung mit einer Portion Ammoniac, Kupfer mit irgend ainem ins Spiel gekommenen Stof verbunden, es seyn Kohlen oder Stückstof: denn warum sollte sich der eine Theil so leicht in Ammoniac wieder auflösen, als bey dem ersten Versuche geschahe, und der andere sich, wie bey dem zweyten Versuche die Erfahrung zeigte, so hart-

hartnäckig vor der Wiedererlangung der Leichtauflöslichkeit, und gegen die Auflösung sträuben, daß es sehr auffallend war. Daß dieser schwerauflöslche Theil Kupferkalk, sich wirklich in einem andern Zustande befindet, als jener ist, den er durch einige Behandlung mit kohlenstoffsaurem Ammoniac wieder erlangt, und der des andern Ammoniachaltigen, ist wohl eben dadurch bewiesen, daß er sich durch Behandlung mit Ammoniac wieder dazu disponiren läßt: welcher Stof aber von dem kohlenstoffsauren Ammoniac das Kupfer in solchen Zustand gesetzt habe, ist noch zu bestimmen übrig. Zu welcher Bestimmung ein genauer Luftaparat und eine gewissenhafte Untersuchung gehören: weswegen ich solche bis zu einer für mich günstign Zeit, wenn mir nicht hierinn ein andrer zuvorkommt, beruhen lassen will. — Mir genügt hiermit die Data dieser wie mich dünkt, noch nicht angeführten, sonderbaren Erscheinungen zu erzählen, und andere bey Arbeiten mit Kupferammoniac auf diese Eigenschaften aufmerksam zu machen, damit sie nicht auch nöthig haben, die Arbeit zu wiederholen, wenn durch Sieden ihre Auflösungen, die sie etwa konzentriren wollen, zerlegt werden. — Aus den bisher erzählten Versuchen und Datis scheint denn ferner zu erhellen, daß obige beyde Erklärungsarten und Muthmasungen: daß der Kupfergehalt aus der Auflösung durch Entfernung eines Theils freyen Ammoniaks, oder durch Zerlegung eines Theils Ammoniaks und daher entstehende Schwerauflöslichkeit der Verbindung,

größtentheils sich aus der Auflösung entfernen könne, wahr seyn möchten.

Sämmtlich erhaltene Flüssigkeiten suchte ich nun durch eine sehr gelinde Verdunstung, die beynahe 5 Wochen dauerte, zur Krystallisation zu bringen: allein auf keine Weise war es möglich dieses zu bewerkstelligen; denn sobald es anfang zu verdunsten, so legte sich am Boden und den Seiten des Gefäßes eine grüne Rinde an, die sich in dem Verhältniß vermehrte, als die Verdunstung zunahm. — Selbst nachdem ich die sehr konzentrirte Auflösung des Kupfers in Ammoniac beynahe 9 Monate ruhig habe stehen lassen, hat sich nichts Krystallenähnliches abgesondert, wohl etwas, eine grüne Rinde bildendes. Wie geht denn aber das nun wohl zu, daß ich auf keine Weise aus dieser Auflösung, die schönen blauen Krystallen, die ich auch anders woher kenne, so wie dieselben auch alle chemischen Handbücher anführen, erhalten konnte? Sollte denn die Gegenwart der Kohlenstoffäure, die Ursache der Nichtbildung gedachter Krystallen seyn; diese Erklärungsart gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bemerkt, daß in den chemischen Handbüchern der Entstehung jener Krystallen, nur bey der Verbindung des reinen Ammoniaks mit Kupfer Erwähnung geschieht, und wobey zugleich angeführt wird, daß wenn diese Krystallen nach und nach Kohlenstoffäure anzögen, sie zerfielen und ihre schöne Gestalt verlören. — Würde diese Wahrscheinlichkeit

zur

zur Wirklichkeit erhoben; so wäre dadurch zugleich die Ursache der hier erzählten Erscheinung des plötzlichen Niederfallens des Kupfers zum Theil mit erklärt, denn die Kohlenstoffsäure kann diese Erscheinung, theils durch die verursachte Schwer- auflöslichkeit, theils durch eine vorgegangene Zerlegung und Mittheilung einer ihrer Bestand- theile, verursacht haben. Wäre dieses letztere, so würde schon ein Theil der Frage, ob Stickstoff oder Kohlenstoff allein oder vielleicht zusammen das Kupfer so modificiren könnte, dadurch be- antwortet. — Wozu aber mehrere und genau- ere Versuche, als ich bis jetzt deswegen anstel- len konnte, gehören, um die Sache in ein helles Licht zu setzen. — Wie viele sonderbare Er- scheinungen, verdanken wir nicht der Zerlegung des Ammoniacs, die eben so verschieden sind, als mehr oder weniger Sauerstoff, oder andere einfachere Stoffe damit in Berührung kommen, — Folgende Versuche vermehren den Grad der Wahrscheinlichkeit, daß die Kohlenstoffsäure des Ammoniacs eine beträchtliche Rolle bey unsern erzählten Erscheinungen spielt. — Von der sich wieder aus der abgedunsteten kupferhaltigen Am- moniacauflösung abgefonderten graugrünen Rinde wurden 2 Scrupel wohlgetrocknet dermassen ge- glühet, daß das Glas, worin die Operation ge- schahe zusammenschmolz, und 28 Gran fast me- tallisches Kupfer zurückblieb, welches um als wahres Kupfer zu erscheinen, nur zusammenzu- schmelzen nöthig hatte; denn in Salpetersäure

aufgelöst, entwickelt sich häufig Salpeterluft während Aufbrausen und Erhizzung.

Unter der Glühung dieses Kalks entwickelte sich zuerst etwas Feuchtigkeit und Ammoniac, alsdann eine Luft, die ein glühendes Spänchen verlöschte. Ich wiederholte die Glühung von 2 Scrupel frischen Kalk, mit der Vorsicht, daß das Glas, worinnen er befindlich war, nicht zusammenschmelzte, und hielt damit $\frac{1}{4}$ Stunde an. — Hierdurch erhielt ich jezt einen kohl schwarzen Kalk, der, weil einiges unglücklicherweise verloren gieng, nicht bestimmt gewogen werden konnte, und 27 Gran betrug. — Er lösete sich in 2 Quentchen mässig starker Salpetersäure, die mit ein Quentchen destillirten Wasser vermischt war, ohne merkliches Erhizzen langsam auf, wobei sich kleine Bläschen, und kaum bemerkbare Salpeterluft entwickelten. — Uebrigens verhielt sich dieser schwarze Kalk, ganz wie der schon oben angeführte, nach allen Eigenschaften.

Sollte dieser schwarze Kalk etwa kohlenstoffhaltiger Kupferkalk seyn? Mir scheint diese Vermuthung einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zu haben. In keinem chemischen Handbuch findet man bis jezt eines schwarzen Kupferkalks gedacht, woraus einigermaßen die Muthmassung gezogen werden kann, daß das Kupfer, mit bloßem Sauerstoff verbunden, so gestaltet, noch nicht ist gefunden worden. — Neuern Versuchen der fran-

französischen Chemiker zufolge, wird — wie auch schon Priestley erfahren hat — der Weingeist bey seinem Durchgange durch glühende kupferne Röhren zerlegt, und diese werden dadurch verkalkt, und mit aus dem Weingeist abgesetzten Kohlenstof verbunden oder vermengt.

Außer diesen beyden Datis, kommen von meinen Erfahrungen die Bemerkungen hinzu, die jene Wahrscheinlichkeit der Vermuthung, daß dieser schwarze Kupferkalk, kohlenstoffhaltiger Kupferkalk seyn könnte, beynahe bis zur Gewissheit erheben: daß dadurch auf eine sehr leichte Art erkläret werden kann, wie es möglich ist, daß der Kupferkalk ohne Zufaz von etwas Kohlenhaltigen oder einem andern den Sauerstof von Kupfer zu entfernen im Stande seyenden Stof, bey ferner fortgesetzter Erhizzung, sehr leicht metallisch hergestellt werden kann; denn durch den äußerst fein in dem Kalke zertheilten Kohlenstof, sind die Berührungspunkte gegen den Kupferkalk, und folglich auch zum Sauerstof unendlich vielfacher geworden, als solches durch die feinste Vermischung mit Kohle, oder kohlenhaltigen Stoffen nur geschehen könnte, wodurch denn auch die Bildung der Kohlenstoffäure und die Entfernung des Sauerstofs von Kupferkalk, bey weit weniger intensiven Feuersgrad erfolgen kann; daß die beym Glühen entweichende feuerlöschende Luft, eher Kohlenstoffäure seyn kann, als Stickstoffluft; indem der Stickstof mit dem Sauerstof gerne Salpetrigte - oder Salpeteräure bildet; daß ferner die Auflösung des schwarzen
Kalks

Kalks in Salpetersäure, sehr langsam und ruhig vor sich geht, scheint auch auf die Vermischung mit Kohlenstoff hinzudeuten; denn durch die innige Vermischung der Kohle mit dem Kupferkalk, könnte auf der einen Seite die Schwerauflöslichkeit und schwere Zerlegbarkeit der Kohle, und auf der andern Seite die Schnellauflöslichkeit des Kupferkalks vermindert worden seyn. Die Entbehrung eines zu solchen Versuchen nöthigen, schicklichen und sauber gearbeiteten Luftapparats, hinderte mich auch jetzt, an der Wirklichmachung der Vermuthung, daß dieser schwarze Kupferkalk Kohlenstoff enthalte. — Von dieser Wirklichmachung und dem Beweise, daß der Kohlenstoff bey gedachtem Kalke zugegen, wird die abermalige Bestätigung der Bestandtheile der Kohlenstoffsäure, und die Verbreitung mancher Aufklärung über das Geschäft des Aufeinanderwirkens der einfachern chemischen Stoffe folgen.

Aus dem hier erzählten fließt erstlich: daß das Kupferammoniac viel freyes Ammoniac, wenigstens Kohlenstoffsaures haben muß, um aufgelöst zu bleiben; zweytens, daß durch die Fällung, sie sey nun durch Entweichung des Ammoniaks oder durch Zerlegung eines Theils desselben bewirkt, der entstandene Niederschlag zum Theil sehr schwerauflöslich, fast schwerauflöslicher als metallisches Kupfer, im kohlenstoffsauren Ammoniac wird; drittens, daß diese Schwerauflöslichkeit, durch einigemal wiederholte Digestion mit kohlenstoffsaurem Ammoniac, wieder vermindert wird

wird und sich alsdann dieser Kupferkalk in 3 Theile kohlenstoffsauren Ammoniac wieder auflöst; viertens, daß gelinde geglühet ein kohlschwarzer Kupferkalk, der bis jezt noch in keinem chemischen Handbuche angeführt, aus dieser Kupferverbindung oder graugrünen Kupferkalk, der aus der Auflösung in kohlenstoffsauren Ammoniac niedergefallen, entsteht, und daß fünftens, aus diesen durch fortgesetztes ferneres Glühen, bey einem Feuersgrade der weit unter dem ist, bey welchem sich sonst der Sauerstoff durch schickliche Mittel von Kupfer entfernen läßt, daß letztere hergestellt, und der Sauerstoff entfernt wird.

Wenn ich durch das in dieser Abhandlung dem chemischen Publiko Vorgetragene, die Veranlassung gäbe, daß sich Mehrere mit diesen Gegenständen, nochmahlich mit dem problematischen schwarzen Kupferkalk beschäftigten und durch ihre Arbeiten mehr Licht hierüber verbreiteten; so würde es ungemein nützlich seyn, und Schreiber dieses auch in dieser Hinsicht belohnen und zufrieden stellen, Gegenwärtiges, obzwar noch Unvollkommnes, bekannt gemacht zu haben.

Rehm, H. F. Leichenpredigten zur Aufklärung und Beruhigung für solche, welche Aeltern, Kinder, Geschwister oder Freunde beklagen. gr. 8. 18 gr.

Wimpfen, des Frhn. von, neueste Reisen nach St. Domingo, oder Nachrichten über die geographischen, statistischen, physischen, moralischen und politischen Verhältnisse dieser Insel, aus d. Französischen, nach einer ungedruckten Handschrift des Verfassers. 2s Bändchen. 8.

Albertine von Gallicien, oder das Gespenst in der Todtengruft; aus dem Engl. 1r Band. 8. 22 gr.

Geheimnisse, die, des Schlosses Mowbray; aus dem Engl. mit Kupf. 1r Bd. 8. 22 gr.

Pauliska oder Denkwürdigkeiten einer pohlischen Emigrantin. 2 Thle. aus dem Franzöf. 8.

Coppens, D. B. über die Verkalchung des Bleyes und das Verfahren, dieselbe Arbeit in Bleyweißfabriken im Großen zu veranstalten, mit einer grossen Kupfertafel; aus dem Französischen, von Ph. Loos. gr. 8. 97. 8. gr.

Trommsdorf, D. L. B. chemische Receptirkunst oder Taschenbuch für praktische Aerzte, welche bey dem Verordnen der Arzneyen Fehler in chemischer und pharmaceutischer Hinsicht vermeiden wollen. Zweyte, verbesserte Auflage. 8. 99. 1 rthl.

